Postverlagsort Berlin

FRESENIUS'
ZEITSCHRIFT
FÜR ANALYTISCHE CHEMIE

BEGRÜNDET VON REMIGIUS FRESENIUS

UNTER MITWIRKUNG DER FACHGRUPPE ANALYTISCHE CHEMIE
DER GESELLSCHAFT DEUTSCHER CHEMIKER
VERTRETEN DURCH
H. KIENITZ W. KOCH H. LUTHER H. SPECKER

HERAUSGEGEBEN VON

W. FRESENIUS UND A. KURTENACKER

180. BAND, 1. HEFT

MIT 17 TEXTABBILDUNGEN

(ABGESCHLOSSEN AM 22. MÄRZ 1961)

SPRINGER-VERLAG BERLIN · GÖTTINGEN · HEIDELBERG

J.F. BERGMANN · MÜNCHEN

1961

Z. analyt. Chem.

Fresenius' Zeitschrift für analytische Chemie

Begründet 1862 und herausgegeben bis Band 20 (1881) von *C. Remigius Fresenius*, bis Band 36 (1897) von *C. Remigius* und *Heinrich Fresenius*, Band 37—58 herausgegeben von *Heinrich* und *Wilhelm Fresenius* und *Ernst Hinz*, Band 59 (1920) bis Band 105 von *Wilhelm Remigius* und *Ludwig Fresenius*, Band 105 (1936) von *Remigius* und *Ludwig Fresenius*, Band 106—127 (1944) von *Remigius Fresenius*, Band 128 (1948) herausgegeben von *A. Kurtenacker* und ab Band 129 (1949) von *W. Fresenius* und *A. Kurtenacker*. Bis Band 59 (1919) Wiesbaden, C.W. Kreidel, Band 59—62 (1922) Wiesbaden, C.W. Kreidel, und München, J.F. Bergmann, Band 63—127 (1944) München, J.F. Bergmann, ab Band 128 (1948) München, Bergmann und Berlin, Springer.

Die **„Zeitschrift für analytische Chemie"** erscheint nach Maßgabe des eingehenden Materials zur Ermöglichung rascher Veröffentlichung zwanglos in Heften, die zu Bänden vereinigt werden. Der Preis des Bandes beträgt DM 54,—. Sie bringt als „Originalabhandlungen" selbständige Untersuchungen aus allen Gebieten der analytischen Chemie.

Grundsätzlich dürfen nur Arbeiten eingereicht werden, die vorher weder im Inland noch im Ausland veröffentlicht worden sind. Der Autor verpflichtet sich, sie auch nachträglich nicht an anderer Stelle zu publizieren. Mit der Annahme des Manuskripts und seiner Veröffentlichung durch den Verlag geht das Verlagsrecht für alle Sprachen und Länder einschließlich des Rechts der fotomechanischen Wiedergabe oder einer sonstigen Vervielfältigung an den Verlag über. Jedoch wird gewerblichen Unternehmen für den innerbetrieblichen Gebrauch nach Maßgabe des zwischen dem Börsenverein des Deutschen Buchhandels e.V. und dem Bundesverband der Deutschen Industrie abgeschlossenen Rahmenabkommens die Anfertigung einer fotomechanischen Vervielfältigung gestattet. Wenn für diese Zeitschrift kein Pauschalabkommen mit dem Verlag vereinbart worden ist, ist eine Wertmarke im Betrage von DM 0,30 pro Seite zu verwenden. *Der Verlag läßt diese Beträge den Autorenverbänden zufließen.*

Der „Bericht über die Fortschritte der analytischen Chemie" enthält, zum Teil in Form von Sammelberichten, kritische Referate über die auf den einzelnen Gebieten an anderer Stelle veröffentlichten Arbeiten über analytische Chemie.

Originalarbeiten und alle sie betreffenden Zuschriften sind zu richten an die

Redaktion der Zeitschrift für analytische Chemie,
Wiesbaden, Kapellenstraße 11/15.

Für Originalabhandlungen wird ein Unkostenersatz von DM 32,— je Druckbogen, jedoch nicht mehr als $1^1/_2$ Druckbogen für einen Beitrag vergütet.

Die Mitarbeiter erhalten von ihrer Arbeit zusammen 40 Sonderdrucke.

Auf möglichst rasche Veröffentlichung der eingelaufenen Arbeiten wird besonderer Wert gelegt.

Springer-Verlag
Heidelberg, Neuenheimer Landstraße 28—30
Fernsprecher 27901; Fernschreibnummer 04-61723
Berlin-Wilmersdorf, Heidelberger Platz 3
Fernsprecher 830301; Fernschreibnummer 01-83319

J. F. Bergmann
München 27, Trogerstraße 56
Fernsprecher 440535

Band 180 — **Inhaltsverzeichnis** — Heft 1

Originalabhandlungen

Seite

ZIEGLER, M., Die Fällung des Bleis mit Anionenaustauschersulfaten. Mit 1 Textabbildung 1

ZIEGLER, M., Die Fällung der Übergangsmetall-Ionen mit Metall- und Halbmetallsulfiden. Die Trennung des Kupfers von Blei mit Cadmiumsulfid 4

KEMPE, G., Die Bedeutung des R_M-Wertes für die Papierchromatographie der Ammoniakderivate der Schwefelsäure. Mit 1 Textabbildung 9

SCHÄFER, H., Papierchromatographischer Nachweis einiger symmetrischer und asymmetrischer Alkylbleiverbindungen 15

GRASSHOFF, K., und H. HAHN, Über das polarographische Verhalten der Heteropolysäuren des Molybdäns. III. Mitteilung. Zur Polarographie der Molybdatogermaniumsäure. Mit 13 Textabbildungen 18

Fortsetzung Seite 3

Die Wiedergabe von Gebrauchsnamen, Handelsnamen, Warenbezeichnungen usw. in dieser Zeitschrift berechtigt auch ohne besondere Kennzeichnung nicht zu der Annahme, daß solche Namen im Sinn der Warenzeichen- und Markenschutz-Gesetzgebung als frei zu betrachten wären und daher von jedermann benutzt werden dürften.

FRESENIUS'
ZEITSCHRIFT
FÜR ANALYTISCHE CHEMIE

BEGRÜNDET VON REMIGIUS FRESENIUS

UNTER MITWIRKUNG DER FACHGRUPPE ANALYTISCHE CHEMIE
DER GESELLSCHAFT DEUTSCHER CHEMIKER
VERTRETEN DURCH
H. KIENITZ W. KOCH H. LUTHER H. SPECKER

HERAUSGEGEBEN VON

W. FRESENIUS UND A. KURTENACKER

180. BAND

MIT 94 TEXTABBILDUNGEN

SPRINGER-VERLAG BERLIN · GÖTTINGEN · HEIDELBERG
J.F. BERGMANN · MÜNCHEN
1961

Alle Rechte, einschließlich das der Übersetzung in fremde Sprachen und das der fotomechanischen Wiedergabe oder einer sonstigen Vervielfältigung, vorbehalten. Jedoch wird gewerblichen Unternehmen für den innerbetrieblichen Gebrauch nach Maßgabe des zwischen dem Börsenverein des Deutschen Buchhandels e. V. und dem Bundesverband der Deutschen Industrie abgeschlossenen Rahmenabkommens die Anfertigung einer fotomechanischen Vervielfältigung gestattet. Wenn für diese Zeitschrift kein Pauschalabkommen mit dem Verlag vereinbart worden ist, ist eine Wertmarke im Betrage von DM 0,30 pro Seite zu verwenden. *Der Verlag läßt diese Beträge den Autorenverbänden zufließen.*

Die Wiedergabe von Gebrauchsnamen, Handelsnamen, Warenbezeichnungen usw. in dieser Zeitschrift berechtigt auch ohne besondere Kennzeichnung nicht zu der Annahme, daß solche Namen im Sinne der Warenzeichen- und Markenschutz-Gesetzgebung als frei zu betrachten wären und daher von jedermann benutzt werden dürften.

Springer-Verlag OHG / Berlin · Göttingen · Heidelberg
Printed in Germany

Druck: Wiesbadener Graphische Betriebe GmbH

Inhalt des 180. Bandes

Originalabhandlungen

Seite

Abd El Raheem, A. A., and M. M. Dokhana, Fast Navy 2 R as Indicator for EDTA Titrations and its Application for Determination of Mercury in some Pharmaceutical Preparations 339

Abdel-Wahab, M. F., and Saad A. El-Kinawi, A New Microanalytical Radioactive Method for the Estimation of the Iodine Number in Linseed Oil . . 420

Blažek, J., J. Doležal und J. Zýka, Indirekte potentiometrische Bestimmung von Zink, Silber, Indium und Halogenen mit Hydrochinon 241

Desmukh, G. S., V. D. Anand and A. Joseph, Amperometric Determination of Cobalt as Tellurite. With 4 Figures in the Text 174

Grasshoff, K., und H. Hahn, Über das polarographische Verhalten der Heteropolysäuren des Molybdäns. III. Mitteilung. Zur Polarographie der Molybdatogermaniumsäure. Mit 13 Textabbildungen 18

Gupta, T. C., and A. K. Bhattacharya, Quantitative Estimation of Ferric Iron by Arsenic Acid in Aqueous-Alcoholic Medium 37

Gupta, Y. K., Iodometric Determination of Persulphate in Sulphuric Acid Solution 260

Herlan, A., Zur Auswertung massenspektrometrischer Analysen bei Benutzung digitaler Rechenautomaten. Mit 1 Textabbildung 321

Jankovský, J., Komplexometrische Bestimmung des Calciums und Magnesiums in Manganerzen. Mit 2 Textabbildungen 330

Jentzsch, D., und K. Friedrich, Gaschromatographische Arbeitsmethoden. I. Die Anwendungsmöglichkeiten eines Flammenionisationsdetektors. Mit 15 Textabbildungen 96

Kempe, G., Die Bedeutung des R_M-Wertes für die Papierchromatographie der Ammoniakderivate der Schwefelsäure. Mit 1 Textabbildung 9

Majkowska, H., und V. Wawrzyczek, Goldbestimmung mit Hilfe von Reinecke-Salz 418

Malik, W. U., and R. Haque, On the Use of Sulfonated Tolyl and Xylyl Stearic Acids as Polarographic Maxima Suppressors. With 4 Figures in the Text . . 425

Neeb, R., Anodische Amalgamvoltammetrie. III. Vergleichende Untersuchungen zur Anwendung amalgamierter Platinelektroden und stationärer Quecksilberelektroden. Mit 3 Textabbildungen 161

Nickel, H., und A. Pflugmacher, Die quantitative spektrochemische Bestimmung der Hauptelemente in Flugstäuben und Eisenerzen im Gleichstromkohlebogen. Mit 15 Textabbildungen 401

Prakash, D., and D. N. Tewari, Simultaneous Determination of Calcium, Magnesium and Sulphate in Gypsum by Ethylenediamine Tetraacetic Acid 268

Rao, G. Prabhakar, and A. R. Vasudeva Murthy, Redox Indicators in Non-aqueous Cerimetry 169

Rao, K. Bhaskara, Volumetric Estimation of Metals via Precipitation with Organic Reagents. Permanganometric Determination of Nickel Precipitated by Dimethylglyoxime 271

Rohleder, H., Einfache gaschromatographische Bestimmung der o-Kresolkomponente von Trikresylphosphat 32

Rosenthaler, L., Über eine Adsorption farbiger Stoffe aus Farbreaktionen . 171

Roth, H., Bestimmung der herbicid wirkenden α,α-Dichlorpropion- und α,α-Dichlorbuttersäure 353

Ružička, E., und M. Kotouček, Ascorbinometrische Bestimmung einiger Thiazine und Thiazone 429

Salaria, G. B. S., Separations Involving Sulphides. II. Separation of Platinum, Gold, Rhenium and Pentavalent Antimony from Zirconium 358

Seite

Schäfer, H., Papierchromatographischer Nachweis einiger symmetrischer und asymmetrischer Alkylbleiverbindungen 15
Scharpenseel, H. W., und K. H. Menke, Radiochromatographie mit schwachen β-Strahlern. I. Teil. Mit 5 Textabbildungen 81
Tewari, S. N., Isolation and Detection of Aconitine in Toxicological Analysis 36
Tewari, S. N., Detection of Arsenic. Antimony and Tin in Forensic Toxicology by Paper Chromatography 109
Toperczer, J., Bestimmung von Calcium, Strontium, Barium und Kalium im Bindematerial mikrokristalliner Leuchtpulverschichten 265
Urban, P. J., Colorimetry of Sulphur Anions. Part III. Determination and Evaluation of Polythionates above Trithionate 110
Urban, P. J., Colorimetry of Sulphur Anions. Part IV. Colorimetric Evaluation of Sulphur Sols 116
Verma, M. R., S. K. Mathur, Prabhu Dayal and (Miss) S. Adwani, Cerimetric Method for the Assay of Pyrolusite 181
Wedepohl, K. H., Die Röntgen-Fluorescenz-Spektralanalyse von geochemischen Proben auf Elemente der Ordnungszahlen 25—40. Mit 6 Textabbildungen 246
Wroński, M., Fluorimetrische Titration von Sulfiden und Mercaptanen mit Tetraquecksilberacetatfluorescein. Mit 3 Textabbildungen 185
Zaki, M. R., and K. Shakir, Organic Azo-Dyes in Quantitative Analysis. III. Spectrophotometric Determination of Thorium. With 4 Figures in the Text 188
Ziegler, M., Die Fällung des Bleis mit Anionenaustauschersulfaten. Mit 1 Textabbildung 1
Ziegler, M., Die Fällung der Übergangsmetall-Ionen mit Metall- und Halbmetallsulfiden. Die Trennung des Kupfers von Blei mit Cadmiumsulfid . . 4
Ziegler, M., Die Trennung des Indiums von Aluminium durch Extraktion als Dibutylammoniumindiumsulfid 348
Ziegler, M., Die Extraktion des Bleis als Tributylammoniumjodoplumbat(II) 351
Ziegler, M., und M. Gieseler, Die Trennung des Silbers von Blei durch Fällung als Silbersaccharinat 415

Bericht über die Fortschritte der analytischen Chemie

I. Allgemeine analytische Methoden, Apparate und Reagentien

Röntgenfluorescenzspektralanalyse (P. D. Zemany) 120
Elektrophorese (B. W. Grunbaum und P. L. Kirk; A. Karler, C. L. Brown und P. L. Kirk). Mit 1 Textabbildung 120
Verwendung von Lithiumchlorid als Zusatz bei nichtwäßrigen potentiometrischen Messungen oder Titrationen (J. S. Fritz und N. M. Lisciki; E. L. Grove) 121
Potentiometrische Titration von Säuren in nichtwäßriger Lösung mit Tetraäthylammoniumhydroxid (A. P. Kreškov, L. N. Bikova und N. A. Mchitarjan) 121
Urtitersubstanz für die Alkalimetrie und Chelatometrie (J. E. Powell, J. S. Fritz und D. B. James) 121
Titrationsmethoden mit Hexacyanoferrat(III) als Oxydans (F. Solymosi; B. R. Sant und Suseela B. Sant; B. R. Sant und Suseela B. Sant). . 122
Neue colorimetrische Anwendungen des Systems Kaliumhexacyanoferrat(III)-o-Dianisidin (J. Artigas, F. Buscarons und C. Rodríguez-Roda; J. Artigas, F. Buscarons und C. Rodríguez-Roda; J. Artigas, F. Buscarons und C. Rodríguez-Roda) 122
Reaktionen von α-Benzoinoxim mit Molybdän, Wolfram, Vanadium und Chrom (H. J. Hoenes und K. G. Stone) 123

Seite

Zusammensetzung des ternären Systems Aluminiumnitrat-Salpetersäure-Wasser (R. W. Henry und G. L. Booman) 123
Bestimmung des Prozentgehaltes von wäßrigen Lösungen (R. Fischer, E. Pinter und H. Auer; F. Gölles) 124
Mikrochemische Geräte (A. Steyermark, H. K. Alber, V. A. Aluise, E. W. D. Huffman, E. L. Jolley, J. A. Kuck, J. J. Moran, C. L. Ogg und C. E. Pietri) 124
Literatur (R. L. Pecsok, Oak Ridge National Laboratory; International Atomic Energy Agency; L. Gordon, M. L. Salutsky und H. H. Willard; A. G. Jones; P. W. West und M. M. Vick; G. H. Ayres) 275
Ausschaltung der Fehler bei der flammenphotometrischen Bestimmung kleiner Mengen eines Elementes neben großen Mengen von Begleitelementen (Gh. Gîţâ und E. Gîţâ) 278
Einfluß von Oxin auf die flammenphotometrische Bestimmung von Sr, Ca, K, Na und Li neben störenden Ionen sowie Bestimmungsmöglichkeiten für Al (J. Debras-Guédon und I. A. Voinovitch; J. Debras und I. A. Voinovitch; J. Debras-Guédon und I. A. Voinovitch) 278
Atomabsorptions-Spektroskopie (A. C. Menzies; B. M. Gatehouse und A. Walsh) 279
Gaschromatographie (P. Chovin; J. Janák; J. Janák und M. Hřivnáč; V. Lukeš, R. Komers und V. Herout) 279
Coulometrie (S. Hanamura; J. J. Lingane und S. L. Jones; A. J. Fenton jr. und N. H. Furman; R. G. Selim und J. J. Lingane; P. S. Tutundžić, N. M. Paunović und M. M. Paunović; P. S. Tutundžić und S. Mladenović; P. S. Tutundžić und M. M. Paunović) 281
Potentiometrie (R. B. Hanselman, G. H. Schade jr. und L. B. Rogers; G. Matsuyama; J. G. Hanna und J. Jura) 282
Konduktometrische Titration von sehr schwachen Basen (F. Gaslini und L. Z. Nahum; F. Gaslini und L. Z. Nahum) 283
Amperometrische Polarisationstitration mit Wechselstrom (K. Morisaka und T. Harada; K. Morisaka und T. Harada; K. Morisaka und T. Harada) 283
Messung des Halbstufenpotentials mit zylindrischen Elektroden (E. Morgan, J. E. Harrar und A. L. Crittenden) 284
Spektrometrische Säure-Basen-Titration mit Hilfe von Indicatoren (P. Karsten, H. L. Kies und P. de Hoog) 284
Analyse von Komplexonmischungen (W. Hoyle und T. S. West) 285
Thermische Stabilität und IR-Spektren weiterer Salze (C. Duval und S. Wadier; C. Duval) 285
Derivatographische Untersuchung von Kaliumhydrogenphthalat (R. Belcher, L. Erdey, F. Paulik und G. Liptay; F. Paulik, J. Paulik und L. Erdey) 286
Fällung von Metallkupferronaten aus homogener Lösung (A. H. A. Heyn und N. G. Dave) 286
Chelatbildner mit zwei 8-Hydroxychinolingruppen (J. P. Phillips, J. F. Deye und T. Leach) 286
Neue metallkomplexbildende Polycarbonsäuren aus der Triazinreihe (R. P. Lastovsky, I. D. Kolpakova und N. M. Djatlova) 287
Test alkylsubstituierter Succinyl- und Glutarylchloride (R. Belcher, L. Ottendorfer und T. S. West; J. Lindner; J. Lindner) 288
Formaldoxim als analytisches Reagens (Z. Marczenko und J. Minczewski) 288
Photometrische Bestimmung, Extraktion, Fällung und Mitfällung von Elementen (V. I. Kuznecov und L. I. Bolšakova; V. I. Kuznecov; V. I. Kuznecov und T. G. Akumova) 288
Farblacke von Pyromellitein-Indicatoren mit Metallionen (J. A. Bishop; J. A. Bishop) 289
Neue Säure-Base-Indicatoren für größere pH-Werte (N. V. Čugreeva) 289
Untersuchungen über den Ursprung der Kristallkeime bei Fällungsreaktionen (R. B. Fischer; R. B. Fischer) 289
Austauschreaktion von Metallen in Form ihrer fettsauren Salze (L. M. Gindin, P. I. Bobikov, E. F. Kouba und A. V. Bugaeva) 289

Seite

Apparat für die fraktionierte Destillation von Proben bei spektrographischen Analysen (L. Pszonicki; J. Czakow, L. Pszonicki und Z. Walewska; L. Pszonicki) 290
Konstruktion einer zweiteiligen Mikroglaselektrode (M. T. Bush) 290
Niederohmige, transportsichere, gesättigte Kalomelelektrode (A. S. Landry). Mit 1 Textabbildung 290
Eichung eines Azotometers (E. Stehr) 291
Literatur (E. Blasius; E. J. King; H. A. Flaschka; F. J. Zuiderweg) . . . 434
Bedeutung der Infrarotanalyse (C. La Lau) 435
Säulenchromatographie (G. G. O'Sullivan; B. N. Sen; B. N. Sen) 435
Gaschromatographie (J. C. Giddings, S. L. Seager, L. R. Stucki und G. H. Stewart; R. Kieselbach; L. S. Ettre und N. Brenner; H. Fürst und H. H. Steege; D. Welti und T. Wilkens; E. D. Smith; R. L. Grob, D. Mercer, T. Gribben und J. Wells; M. Mohnke und K. Renker; F. Drawert, R. Felgenhauer und G. Kupfer) 436
Papierchromatographie (G. G. Blake; G. G. Blake; G. G. Blake; P. A. Osinski). Mit 1 Textabbildung 439
Papierelektrophorese (S. Nakamura, K. Takeo; K. Tanaka und T. Ueta; W. Grassmann und L. Hübner) 440
Thermische Elektroanalyse (H. F. Holmes und M. J. Joncich; H. F. Holmes und M. J. Joncich) 440
Massenspektrometer (L. A. Dietz, C. F. Pachucki, J. C. Sheffield, A. B. Hance und L. R. Hanrahan; F. A. White und T. L. Collins) 441
Überblick über verschiedene radioaktive Analysenmethoden (H. G. Forsberg) 441
Zusammenfassender Überblick über die Neutronenaktivierungsanalyse (D. Mapper) 441
Spektrometrie kurzlebiger Isotope und von Substanzen geringer Aktivität (J. Schulz) 441
Indicatorsystem aus Diphenylcarbazid bzw. -carbazon und o-Phenanthrolin (É. Bányai, É. B. Gere und L. Erdey) 442
Chemiluminescierende Indicatoren (L. Erdey und I. Buzás) 443
Acidimetrische Titrationen (J. A. Ricketts und R. E. Bowen) 443
Fortschritte bei den Titrationen mit ÄDTA seit 1956 (O. Borchert) 443
Jodometrische Bestimmung von Oxydations- oder Reduktionsmitteln (H. V. Malmstadt und H. L. Pardue; H. V. Malmstadt und J. D. Winfordner) 443
Titration von Hexacyanoferrat(III) und Permanganat mit Cer(III)-sulfatlösungen (N. H. Furman and A. J. Fenton jr.) 444
Versuche zur photometrischen Titration von zweiwertigen Metallen mit 1-Nitroso-2-naphthol in N,N-Dimethylformamid (I. T. Takahashi und R. J. Robinson) 444
Indirekte massenanalytische Bestimmung von Anionen, die mit Bleinitrat schwerlösliche Salze bilden (Z. Gregorowicz) 445
Metallfällende Eigenschaften verschiedener aliphatischer Arsonsäuren (R. Pietsch; R. Pietsch; A. J. Quick und R. Adams) 445
Keimbildung bei Fällungsreaktionen aus homogener Lösung (R. B. Fischer) 445
Nachweis und Bestimmung von in geringer Konzentration vorliegenden Substanzen, insbesondere von Metallen (E. Schulek und J. Laszlovszky) . . 446
Auffinden von Fehlerquellen in der analytischen Chemie (J. Agterdenbos) . . 446
Osmometer zur Molekulargewichtsbestimmung polymerer Substanzen (D. B. Bruss und F. H. Stross) 446

II. Analyse anorganischer Stoffe

Photometrische Bestimmungen von Mikromengen an Uran mit Arsenazo III (V. F. Lukjanov, S. B. Savvin und I. V. Nikolskaja; S. B. Savvin) . . . 39
Kohlenmonoxidnachweis mit Palladiumchlorid (O. B. Hayes) 39

Seite

Nachweis und Bestimmung von Hydrazin und einigen seiner Derivate (J. Přáchenská und J. Zýka; H. Wachsmuth) 39
Isotopenzusammensetzung des Sauerstoffs in Schwefelsäure (V. M. Smirnov und V. I. Karpunin) 40
Reduktion von Vanadium(VI) und Uran(VI) mit Eisen(II)-ion in Catechinlösungen (J. W. Miller) 40
Studie über die Fällung von Seleniger Säure mit Schwefeldioxid (E. R. Caley und C. L. Henderson) 41
Bestimmung von Mikromengen Bromid in Gegenwart von Quecksilber(II)-ionen (H. J. V. Tyrrell und B. A. Dowson) 41
Photometrische Titration von Jodid, auch in Anwesenheit von Jod, Bromion und Chlorion (Y. Tanase und S. Shimomura; Y. Tanase und S. Shimomura; Y. Tanase und S. Shimomura) 41
Flammenphotometrische Natriumbestimmung (C. H. Williams) 194
Radiometrische Kaliumbestimmung (V. E. Bel'skij und O. K. Fomin) . . . 194
Edelmetalle (B. Miller und D. N. Hume; B. Miller und D. N. Hume) . . 195
Gravimetrische Bestimmung von Quecksilber mit Tetraphenylbornatrium (A. Heyrovský) 195
Verwendung von Azofarbstoffen für die polarographische Bestimmung von Lanthaniden (T. M. Florence und L. E. Smythe) 196
Bestimmung der Ceriterden Lanthan, Praseodym und Neodym in Mischungen dieser drei Elemente (C. Legrand, J. Loriers, C. Bouriannes und J. Poulain) 196
Thorium (V. I. Kuznecov und I. V. Nikol'skaja; B. D. Jain und S. P. Singhal) 197
Trennung des Urans von den wichtigsten Spaltprodukten (S. M. Khopkar und A. K. De; S. M. Khopkar und A. K. De) 197
Diantipyrylpropylmethan als Reagens zur gravimetrischen Bestimmung von Thallium (A. I. Busev und V. G. Tipcova) 198
Colorimetrische Bestimmung von Silicium und Phosphor nebeneinander (J. Paul) 198
Bestimmung von Titan neben Aluminium (L. Giuffrè und F. M. Capizzi) . . 199
Polarographische Simultanbestimmung von Titan und Vanadium (S. Musha und H. Takao) 199
Komplexometrische Zirkoniumbestimmung (Y. Endo und H. Takagi) . . . 199
Spektralphotometrische Bestimmung von Phosphationen über das Lanthanchloranilat (K. Hayashi, T. Danzuka und K. Ueno) 199
Nachweis von Spuren von Mono-(Ortho-)phosphat (R. Antoszewski und J. S. Knypl; R. Antoszewski und J. S. Knypl) 200
Polarographische Simultanbestimmung von Niob und Tantal (R. Gut) . . . 200
Bestimmung kleinster Sauerstoffgehalte in Festkörpern durch Aktivierungsanalyse (H.-J. Born und N. Riehl; H.-J. Born und P. Wilkniss) . . . 200
Bestimmung von hohen Ozonkonzentrationen (N. M. Morozov) 201
Potentiometrische Titration von Sulfidionen mit Silbernitrat (W. M. Tamele, V. C. Irvine und L. B. Ryland) 201
Potentiometrische Titration von Hydrogensulfid und Mercaptanen nebeneinander mit Silbernitrat (M. W. Tamele, L. B. Ryland und R. N. McCoy) 202
Maßanalytische Bestimmung von Natriumsulfid und aliphatischen Mercaptanen nebeneinander (M. Wroński; M. Wroński) 202
Spektralphotometrische Bestimmung von Tellur (S. Hikime) 203
Einfache und schnelle Bestimmung von radioaktivem Tellur in Spaltprodukten (Y. Uzumasa, M. Nishimura und H. Akaiwa; G. Wilkinson und W. E. Grummitt) 203
Photometrische Bestimmung des Fluors mit Hilfe des Thorium-Alizarinlackes (A. A. Guntz und M. Arène; A. A. Guntz und M. Arène) 203
Amperometrische Fluoridbestimmung an der rotierenden Aluminiumelektrode (I. M. Kolthoff, E. J. Meehan und C. J. Sambucetti; I. M. Kolthoff und C. J. Sambucetti) 204
Oxydation von Mn^{II} zu Mn^{III} in phosphorsaurer Lösung (H. Kitagawa und N. Shibata) 204

Seite

Gravimetrische Bestimmung von Beryllium (I. Dema) 360
Quantitative Trennung von Strontium und Calcium (L. I. Afanasieva) . . 360
Bestimmung kleiner Mengen Cadmium neben Zink (Z. Drabent und W. Wawrzyczek; C. Mahr und H. Ohle) 360
Potentiometrische Titration von Quecksilber(I) mit Permanganat und umgekehrt in Anwesenheit von Fluorid (I. M. Issa und M. Hamdy; I. M. Issa, H. Khalifa und M. Hamdy; I. M. Issa, M. Hamdy und A. El Hadidy) . 361
Turbidimetrische Quecksilberbestimmung (H. Sikorska-Tomicka; K. Czerepko und H. Sikorska-Tomicka; H. Sikorska-Tomicka, J. Popowicz und K. Czerepko; H. Sikorska-Tomicka und K. Czerepko) 362
Titration von Quecksilber(II)- und Nickelsalzen mit Cysteinlösung und von Cystein mit Quecksilber(II)-salzlösung (M. Wroński) 362
Einfluß der Anionen bei der flammenphotometrischen Bestimmung der Seltenen Erden Er, Y, Eu und Yb (N. S. Poluektov und L. A. Ovčar) . . . 363
Komplexometrische Titration von Thorium mit Azofarbstoffen der Chromotropsäure als Indicatoren (S. K. Datta; S. K. Datta) 363
Komplexometrische Bestimmung von Thorium und Seltenen Erden nebeneinander (Ju. A. Černichov, R. S. Tramm und K. S. Pevzner) 364
Bestimmung von Uran durch Säulenchromatographie (F. H. Burstall und R. A. Wells; T. Palágyi) 364
Reinigung des Uranylnitrats von den aus den Zerfallsprodukten des Urans stammenden β- und γ-Strahlern (T. Urbański; D. Peppard, G. Assanowich, R. Atteberry, O. DuTemple, M. Gergel, A. Gnaediger, G. Mason, V. Meschke, E. Nachtman und L. Winsch) 364
Analyse von Technetium-99m und Ruthenium-103,106 in Spaltprodukten (D. L. Love und A. E. Greendale). Mit 1 Textabbildung 365
Photometrische Mikrobestimmung von Cyanid und Rhodanid (G. S. Deshmukh und S. V. Tatwawadi) 366
Photometrische Kieselsäurebestimmung als Molybdatokieselsäure (W. Kemula und S. Rosołowski) 366
Vergleich von 16 Reagentien zur photometrischen Bestimmung von Zirkonium (A. K. Babko und V. T. Vasilenko) 366
Bestimmung von Ammoniak neben flüssigen Aminen (N. Bellen und Z. Bellen) 367
Volumetrische Bestimmung von Wismut mit Dalzin (N. K. Dutt; J. Gupta und K. P. Sen Sarma) 367
Photometrische Bestimmung von Vanadium (I. Krausz) 367
Colorimetrische Bestimmung von Chrom(III) (S. K. Majumdar und A. K. De) 368
Bestimmung von Chromat neben Arsenat und Permanganat (Á. Kellner, L. G. Molnár und L. Szekeres) 368
Bestimmung kleiner Molybdänmengen (W. Jędrzejewski; K. B. Jacimirskij und L. P. Afanasjeva) 368
Bestimmung von Perjodat über den bei der Oxydation von Äthylenglykol gebildeten Formaldehyd (L. Maros, I. Molnár-Perl und E. Schulek; L. Maros und E. Schulek) 369
Extraktions-photometrische Bestimmung geringer Eisengehalte in reinen Substanzen mit 1-Nitroso-2-naphthol (A. B. Blank und A. M. Bugakova) 369
Quantitative Bestimmung der papierchromatographisch getrennten Ionen von Kobalt, Kupfer, Zink, Cadmium, Blei und Barium (A. Lacourt und P. Heyndrickx) 370
Maßanalytische Bestimmung von Nickel in Gegenwart von Aluminium (I. Grecu, V. Handelsmann und E. Curea) 370
Isolierung und Trennung der sechs Platinmetalle (F. E. Beamish) 370

III. Analyse organischer Stoffe

1. Elementaranalyse

Gleichzeitige Bestimmung von Kohlenstoff, Wasserstoff und Stickstoff in organischen Substanzen (E. Kozłowski und Z. Ledóchowski) 124
Modifikation der Stickstoffbestimmung nach Kjeldahl (R. B. Bradstreet). 125

Seite

Bestimmung von Schwefel in organischen Verbindungen mit metallischem Silber als Absorbens (J. P. Dixon; J. A. Kuck und E. C. Grim) 125
Bestimmung geringer Mengen Schwefel in organischen Produkten (G. Zdybek, D. S. McCann und A. J. Boyle) 126
Schnellbestimmung kleiner Kohlenstoffmengen in organischen Substanzen (H. Malissa; W. Stuck) 370
Kohlenstoffbestimmung in Chloroestern der Orthokieselsäure und in Alkylchlorsilanen (A. P. Kreškov und G. D. Nessonova; R. Piękós und A. Radecki) 371
Standardisierung der Stickstoffbestimmung nach Kjeldahl (C. L. Ogg) . . 371
Photometrische Mikro-Kjeldahl-Methode zur routinemäßigen Stickstoffbestimmung (H. C. Burk) 372
Unmittelbare alkalimetrische Bestimmung von Ammoniak, bei dem Kjeldahl-Verfahren (E. Schulek, K. Burger und M. Fehér) 373
Überwachung von Gasströmungsgeschwindigkeiten insbesondere zur Kontrolle des Verbrennungsprozesses bei der Dumas-Stickstoffbestimmung (K. Eder). Mit 1 Textabbildung 373
Sauerstoffbestimmung von organischen Verbindungen durch Messung des Gewichtsverlustes der Anhydrojodsäure (S. Mizukami und T. Ieki) . . . 374
Schwefelbestimmung nach Kaliumaufschluß (L. Mázor, L. Erdey und T. Meisel; W. Zimmermann) 374
Mikrobestimmung von Halogenen nach Aufschluß mit Kalium (L. Mázor, L. Erdey und T. Meisel) 374
Verwendung von Natriumnitrit zur Bestimmung von Halogenen in organischen Verbindungen nach der Kolbenverbrennungsmethode (W. Kirsten; W. Schöniger; W. Kirsten) 375
Gleichzeitige Mikrobestimmung von Fluor, Kohlenstoff und Wasserstoff in fluororganischen leichtflüchtigen Verbindungen (N. E. Gelman, M. O. Koršun und K. I. Novožilova; N. E. Gelman, M. O. Koršun und K. I. Novožilova) 375
Bestimmung von Chlor in organischen Verbindungen (E. C. Olson und A. F. Krivis; W. Schöniger) 376
Bestimmung von Chlor (Brom) und Schwefel (G. Giesselmann und I. Hagedorn; W. Schöniger; H. Wagner) 376
Wasserstoff (K. Hozumi; W. R. Harp jr. und R. C. Eiffert; J. Gaunt) . . 447
Modifizierte Apparatur zur Kolbenverbrennungsmethode (W. Schöniger; F. W. Cheng und C. F. Smullin) 447
Vollständige Überführung kleiner Mengen ^{14}C-haltigen Kohlendioxyds in ein Gaszählrohr (D. D. van Slyke und J. Plazin; W. Bernstein und R. Ballentin) 447
Konduktometrische Mikrobestimmung von Kohlenstoff und Wasserstoff in organischen Verbindungen (N. E. Gelman und Ven-Jun Van) 448
Stickstoff (G. M. Gustin; T. S. Gore und A. S. Kulkarni; J. Seto) 449
Halbmikro-Phosphorbestimmung in organischen Verbindungen mit Uranylacetat (A. Kondo) 449
Abgeänderte Ausführung des Schöniger-Kolbens (W. Merz; K. Eder). Mit 2 Textabbildungen 450
Selenbestimmung in organischen Substanzen (E. Meier und N. Shaltiel; W. Schöniger) 450
Gleichzeitige Bestimmung von Spuren Selen und Quecksilber in organischen Verbindungen (E. C. Olson und J. W. Shell) 451
Potentiometrische Mikrotitrationen der Halogene in organischen Verbindungen (V. A. Klimova und M. D. Vitalina) 451
Elementaranalyse fluorhaltiger Verbindungen (N. E. Gelman, M. O. Koršun und K. I. Novožilova; N. E. Gelman, M. O. Koršun und K. I. Novožilova) 452
Mikrobestimmung von Fluor in organischen Verbindungen (T. Onoe) 452

Seite

2. Qualitative und quantitative Analyse

Identifizierung und Bestimmung von N-Alkyl(aryl)-quecksilbergruppen in organischen Verbindungen (B. Hetnarski und K. Hetnarska; J. F Lehman; L. P. Barrack und R. A. Lehman; G. Blöckinger) 42
Bestimmung der Alkoholtension von Äthanol-Wasser-Zinkchloridlösungen (E. Schulek, E. Pungor, J. Trompler und L. I. Konkoly Thege; E. Schulek, E. Pungor, J. Trompler und L. I. Konkoly Thege) 43
Bestimmung kleiner Mengen Amine mit Hilfe von Kationitpapier (A. Lewandowski und H. Witkowski; A. Lewandowski und A. Jarczewski; A. Lewandowski) 43
Trennung von „kritischen" Paaren der Fettsäuren bei der Papierchromatographie (A. Jovtscheff und A. Popoff; H. P. Kaufmann und W. H. Nitsch; H. P. Kaufmann, H. Schnurbusch und Z. E. Shoev; M. Hais; H. P. Kaufmann und W. H. Nitsch) 43
Quantitative Trennung von Fettsäuren und unverseifbaren Anteilen (H. G. Sammons und S. M. Wiggs) 44
Trennung von α- und β-Elaeostearinsäure durch Harnstoffeinschlußverbindungen (G. Rankoff und S. Spassov) 45
Bestimmung von Oxalaten neben Chrom(III)-ionen (V. F. Saksin) 45
Verfahren zur unmittelbaren jodometrischen Bestimmung von Fructose (L. Maros und E. Schulek; L. Maros und E. Schulek) 45
Nachweis von Phosphatestern auf Papierchromatogrammen (F. E. G. Harrap) 46
Farbreaktionen von 3,5-Dinitro-o-toluamid und verwandten Verbindungen mit aliphatischen Diaminen (G. N. Smith und M. G. Swank) 46
Untersuchungen über die Infrarotspektren von Tetralinverbindungen (T. Momose, Y. Ueda und H. Yano) 46
Bestimmung von Anthracen nach der Chlorbenzol-Verteilungsmethode (E. Funakubo; E. Funakubo, Y. Matsumoto, M. Fujiura, I. Kawanishi und S. Hiroike; E. Funakubo, Y. Matsumoto und I. Kawanishi; E. Funakubo, H. Taniguchi und I. Kawanishi) 46
Trennung von Nitrophenolen (W. Funasaka und T. Kojima). Mit 1 Textabbildung 47
Direkte photometrische Titration von aromatischen Aminen (C. A. Reynolds, F. H. Walker und E. Cochran) 47
Chromatographie von polycyclischen aromatischen Kohlenwasserstoffen an partiell acetylierter Cellulose (T. M. Spotswood; T. M. Spotswood; R. Markham und J. D. Smith) 48
Thermisches Verhalten von Chinoliniumolybdophosphat (W. W. Wendlandt und W. M. Hoffman) 48
Kernmagnetische Resonanzspektren von gesättigten und ungesättigten Kohlenwasserstoffen (C. N. Banwell, N. Sheppard und J. J. Turner; S. Mizushima; M. Karplus) 127
Quantitative Bestimmung papierchromatographisch getrennter aliphatischer Alkohole als Azobenzolcarbonsäureester-(4) (T. Beyrich und R. Pohloudek-Fabini; R. Pohloudek-Fabini und T. Beyrich) 127
Gaschromatographische Trennung und Bestimmung von langkettigen aliphatischen Aminen (W. E. Link, R. A. Morrissette, A. D. Cooper und C. F. Smullin; F. R. Cropper und A. Heywood) 128
Bestimmung von Betainen und anderen quaternären Stickstoffverbindungen (J. S. Wall, D. D. Christianson, R. J. Dimler und F. R. Senti; H. D. Appleton, B. N. La Du jr., B. B. Levy, J. M. Steele und B. B. Brodie; D. D. Christianson, J. S. Wall, R. J. Dimler und F. R. Senti; J. S. Wall; R. J. Block, E. E. Durrum und G. Zweig) 129
Basizität organisch substituierter Phosphine (C. A. Streuli) 129
Zusammenfassende Übersicht über die Charakterisierung und Bestimmung von Säuren und Säureanhydriden (S. Veibel) 130
Nachweis und Bestimmung von Tetrachlorkohlenstoff (P. Blanc, Godfrain und R. Lescure) 130

Seite

Densimetrische und refraktometrische Bestimmung von Zucker und Zuckerlösungen (C. F. Snyder) 130
Gebräuchlichste Methoden zur Bestimmung aromatischer Amine (R. Goupil) 131
Verteilungschromatographische Trennung von Benzoesäure, m-Hydroxybenzoesäure, p-Hydroxybenzoesäure und Salicylsäure sowie ihre anschließende UV-spektrophotometrische Bestimmung (H. C. van Dame) . . 131
Nasse Oxydation von organischen Verbindungen (G. F. Smith und H. Diehl) 376
Mikrobestimmung von Alkoxylgruppen durch Verbrennung (M. Fukuda) . . 377
Fehlermöglichkeiten bei der Alkoxylbestimmung (F. Vieböck und H. Schwappach; B. Buděšínský und J. Körbl) 377
Acetylgruppenbestimmung in organischen Verbindungen (E. Wiesenberger; T. Onoe) 378
Bestimmung von 3-Chlorpropen (K. L. Mallik) 378
Trennung und Bestimmung niederer aliphatischer Carbonylverbindungen (G. E. Zaikov) 378
Nachweis von Aldehyden (V. Anger und G. Fischer) 378
2,4-Dinitrophenylhydrazone von gesättigten Aldehyden, gesättigten Methylketonen, 2-Enolen und 2,4-Dienolen (E. A. Corbin, D. P. Schwartz und M. Keeney) 379
Bestimmung von Acetaldehyd (I. A. Capuano) 379
Gaschromatographische Bestimmung von niederen Fettsäuren (M. L. Vorbeck, L. R. Mattick, F. A. Lee und C. S. Pederson; R. Roper und T. S. Ma; B. M. Craig und N. L. Murty) 379
Gaschromatographische Untersuchung von unveresterten niederen Fettsäuren (C. J. F. Böttcher; G. F. G. Clemens und C. M. van Gent; J. E. Lovelock; C. J. F. Böttcher, F. P. Woodford, E. Boelsma-van-Houte und C. M. van Gent) 379
Verseifung von Fetten auf dem Papier zum Zweck der papierchromatographischen Trennung der Fettsäuren (H. P. Kaufmann und Z. Makus; H. P. Kaufmann und W. H. Nitsch; H. P. Kaufmann und A. A. Karabatur; H. P. Kaufmann und H. Schnurbusch; H. P. Kaufmann und D. K. Chowdhury) 380
Bestimmung des Glycerinaldehyds durch den bei der Oxydation mit Perjodat gebildeten Formaldehyd (L. Maros, I. Molnár-Perl und E. Schulek; L. Maros und E. Schulek) 381
Quantitative IR-spektrometrische Analyse von Gemischen aus den verschiedenen Isomeren von Chlorcumol, tertiärem Butylchlorbenzol und Chlordiphenylmethan (Yu. Ya. Michajlenko, N. N. Lebedev, I. K. Kolčin und E. G. Kutyrina; Yu. Ya. Michajlenko, N. N. Lebedev und I. K. Kolčin) 381
Neue polarographische Bestimmung von Pyrazolanthron (M. Matrka und F. Navrátil) 382
Aktivitätsmessung an durch Radionukliden markierten, organischen Verbindungen (C. T. Peng) 452
Erhöhung der Empfindlichkeit des radioautographischen Nachweises von tritium-markierten organischen Verbindungen auf Papierchromatogrammen (E. V. Parups, I. Hoffman und H. R. Jackson) 453
Photometrische Bestimmungsmethode für geringe Mengen Olefine (A. P. Altshuler, S. F. Sleva und A. F. Wartburg) 453
Chromathermographische Bestimmung von Butadien (1,3) (W. A. Kolobichin) 453
Lage der Banden in Infrarotspektren von Verbindungen mit der tertiären Butoxygruppe (H. A. Ory) 453
Überblick über Methoden zur Bestimmung von funktionellen Aminogruppen (J. Mestreit) 454
Identifizierung von aliphatischen Aminen mit Hilfe von kinetischen Messungen (T. Aung, E. A. Healy und R. K. Murman) 454
Bestimmung quaternärer Ammoniumsalze (T. Uno, K. Miyajima und H. Tsukatani) 454

Seite

Trennung von Mischungen chlorierter Kohlenwasserstoffe (M. Guillot und A. Berton; A. Berton) 454
Submikrobestimmung von Carboxylgruppen in organischen Verbindungen (R. Belcher, L. Serrano-Berges und T. S. West) 455
Carbonsäuren (J. R. Howe; R. R. Brenner und O. Mercuri; G. A. Howard und A. J. P. Martin; M. H. Silk und H. H. Hahn; J. Janák, M. Dobiášová und K. Vereš; E. D. Smith; T. Higuchi, N. C. Hill und G. B. Corcoran; G. H. Sloane-Stanley; H. P. Kaufmann, H. Schnurbusch und Z. E. Shoeb) 455
Photometrische Bestimmung von aromatischen und aliphatischen Carbonsäurechloriden (L. J. Lohr; S. S. Siggia; C. R. Stahl und S. S. Siggia) . 459
Jodometrische Bestimmung von Thiocarbamid (P. C. Gupta; Cuthill und Atkins; Werner) 459
Neue Farbreaktion auf Sphingosin (K. Saito) 460
Spektrophotometrische Bestimmung von α-Ketosäuren als Semicarbazone (J. A. Olsen) 460
Oxalsäure (J. J. Lingane) 460
Verteilungschromatographie von aromatischen Kohlenwasserstoffen (G. L. Starobinec und E. W. Povarkov) 461
Analyse binärer Gemische aus Acylamino-Derivaten des 2-Phenylbutans und 3-Phenylpentans (T. E. Zalesskaja und L. E. Zuravleva) 461
Tüpfelnachweis für Pyren und dessen Derivate (E. Sawicki und T. W. Stanley) 461
Beitrag zur Unterscheidung von Alkylarylsulfon- und aromatischen Sulfamidgruppen durch IR-Spektrographie (E. Merian) 462
Nachweis und Unterscheidung von o- und p-Nitrophenol durch Tüpfelanalyse (F. Feigl und D. Haguenauer) 462
Bestimmung von aromatischen Aldehyden (R. M. Powers, J. L. Harper und H. Tai) 462
Bestimmung von basischen α-Epoxiden (J. B. Leary) 463
Spezifischer Tüpfeltest für Isatin (F. Feigl und D. Goldstein) 463
Spezifischer Nachweis auf 1,4-Naphthochinone (E. Sawicki und W. C. Elbert) 464
Bestimmung von aromatischen Glyoxalen und ihren Natriumhydrogensulfit-Additionsverbindungen (J. G. Baldinus und I. Rothberg) 464

IV. Spezielle analytische Methoden

1. Analyse von Lebensmitteln

Quantitative Bestimmung von Kohlenhydraten in Malzextrakten (C. Sampietro und I. Invernizzi; J. H. Lane und L. Eynon) 48
Bestimmung von Fett in Fleisch (W. V. Falkenhahn; Schmid-Bondzynski-Ratzlaff) 49
Einfacher Nachweis von Kaffeewachs auf rohen und gerösteten Kaffeebohnen (J. Wurziger und F. Günther) 49
Vitamine (J. Brüggemann, W. Kraus und J. Tiews; T. Murata und J. Nagashima; J. Pawelkiewicz, W. Walerych, W. Friedrich und K. Bernhauer; D. F. Evered; E. Géro und A. Candido; E. Géro, P. Le Gallic und A. Bourdeau) 49
Vorprüfung auf Konservierungsmittel in eingedosten gepökelten Fleischerzeugnissen (D. A. A. Mossel, H. Zwart und A. S. de Bruin; D. A. A. Mossel) 51
Einfache Bestimmung von Gallaten in Speisefetten (W. Cassidy und A. J. Fisher). Mit 1 Textabbildung 51
Nachweis von Trikresylphosphat in ölhaltigen Lebensmitteln (J. Wurziger, F. Günther und U. Chandra) 51
Infrarotspektroskopische Bestimmung von DDT und Gammexan in Mehl und Getreide (G. Paulig; G. Paulig) 52

Seite

Bestimmung von Calcium in Wein (W. Diemair) 205
Bestimmungsmethoden für Alkohol und Furfurol in Spirituosen (R. L. Schoeneman) 205
Bestimmung von Piperonylbutoxid in Weizen (W. H. Munday; H. A. Jones, H. J. Ackermann und M. E. Webster; M. S. Blum; M. Beroza) 205
Gleichzeitige Bestimmung geringer Gehalte von ^{131}J, ^{137}Cs und $^{140}Ba/^{140}La$ in Milch (G. R. Hagee, G. J. Karches und A. S. Goldin) 206
Isolierung, Charakterisierung und quantitative Bestimmung der chemischen Bestandteile des Guava-Pektins (J. S. Pruthi, K. K. Mookerji und G. Lal; F. Feigl; C. S. Hanes) 207
Abtrennung und Nachweis flüchtiger Substanzen, besonders in Nahrungsmitteln (J. H. Dhont und C. Weurman) 207
Photometrische Bestimmung von DDT in Blattgemüse (A. K. Klein) . . . 207
Bestimmung von 1-Naphthyl-methylcarbaminatresten in Äpfeln (H. J. Hardon, H. Brunink und E. W. van der Pol) 208
Untersuchungen über die Verwendbarkeit der Gaschromatographie in der Lebensmittelanalytik (W. Diemair und E. Schams) 291
Nitratbestimmung mit Brucin in Fleisch (W. A. Landmann, M. Saeed, K. Pih und D. M. Doty) 291
Schnellverfahren zum papierchromatographischen Nachweis der zugelassenen Konservierungsmittel in Lebensmitteln (G. Herold und G. Dickhaut; J. Peltzer) 292
Bestimmung des Aneurins mit der Thiochrommethode (H. N. Haugen) . . . 292

2. Analyse von Materialien der Industrie, des Handels und der Landwirtschaft

Sauerstoffbestimmung in Vanadium (V. A. Fassel und L. L. Altpeter; V. A. Fassel und L. L. Altpeter) 53
Papierchromatographische Bestimmung von Zink, Kupfer, Kobalt und Nickel in Böden und Pflanzenmaterial (C. B. Coulson, R. I. Davies und C. Luna; G. Bönig und H. Heigner; A. Kabata; W. D. Duffield; R. I. Mitchell; F. C. Archer) 53
Bestimmung von Kupfer in Pflanzenaschen mittels Elektrolyse bei kontrolliertem Potential (M. Suzuki und K. Yamamoto) 54
Trennung der hochsiedenden Phenole eines Steinkohlen-Schwelteeres durch Gegenstromverteilung (C. Karr jr., P. A. Estep und L. L. Hirst jr.) . . . 54
Kontinuierliche Spurenbestimmung von Kohlenwasserstoffen durch Ionisation in der Flamme (A. J. Andreatch und R. Feinland) 55
Gaschromatographische Bestimmung von Sauerstoff in Benzin (I. Halász und W. Schneider) 55
Polarographische Bestimmung von Mangan in Gasolin (E. R. Nightingale jr., G. W. Wilcox und A. D. Zielinski) 56
Schnelle colorimetrische Bestimmung von Spuren Thiophen in Benzol (H. A. Barnett, C. E. Bole und C. F. Glick) 56
Bestimmung der Carbonylgruppen in Cellulose (H. Stübchen-Kirchner) . . 57
Bestimmung des Carboxylgehaltes von oxydierter Stärke (H. C. Cheung, B. Carroll und C. E. Weill) 57
Spektrophotometrische Bestimmung von Hydrochinon neben großen Mengen Hydrochinonmonomethyläther in monomerer Acrylsäure (R. J. Lacoste, J. R. Covington und G. J. Frisone) 57
Polarographische Bestimmung von monomerem Styrol in Polyesterharzen (W. M. Ayres und G. C. Whitnack) 58
Untersuchungen von Polystyrolgegenständen auf ihren löslichen Anteil an Monomeren (J. Eisenbrand und H. W. Eich; A. L. Ward und W. J. Roberts) 58
Methanolbestimmung in Zwischen- und Endprodukten der Synthese von Lakken auf Terephthalsäurebasis (O. Mlejnek und H. Sečkářová) 59
Quecksilberfulminat (J. Hetman) 59

Seite

Polarographische Bestimmung von Nitroglycerin in Treibstoffmischungen und in Sprengstoffen (A. F. Williams und D. Kenyon; A. F. Williams und D. Kenyon) 59
Extraktion von störenden Stoffen bei der Bestimmung von Furazolidon in Futtermitteln (P. A. Lewis, M. T. Miller, C. F. Berg und L. R. Stone; L. R. Stone, P. A. Lewis, M. T. Miller und C. F. Berg) 60
Bestimmung von Glycarbylamid in Futtermitteln (C. R. Szalkowski) 60
Schädlingsbekämpfungsmittel (T. Ōba; E. A. Baker und E. J. Skerrett; E. J. Skerrett und E. A. Baker; K. Helrich; H. Sperlich; S. D. Upham; M. V. Norris, W. A. Vail und P. R. Averell; G. Balif; W. Fischer; P. A. Giang und M. S. Schechter; R. Adams; G. Braun; L. Stárka und I. Buben) 61
Bestimmung oberflächenaktiver Substanzen (G. T. Walker) 65
Papierchromatographische Reinheitsprüfung von Bisphenol A (G. Challa und P. H. Hermans; D. Heikens) 65
Polarographische Bestimmung von Acrolein in Fermentationsprodukten (I. Matubara und S. Kinoshita) 66
Titrimetrische Mikrobestimmung von Hydrochinon als Antioxydans in Fetten und Ölen (M. Z. Barakat, S. Shehab und A. M. Abdalla) 66
Bestimmung von Chlorogensäure im Tabak (M. K. Michailov; A. R. Guseva; W. Höpfner; M. K. Michailov; F. B. Wilkinson, M. Phillips und A. M. Bacot) 67
Chromatographische Analyse von Gasgemischen, die Wasserstoff, Stickstoff und Methan enthalten (N. S. Toročešnikov und V. A. Semenova) . . . 208
Kontinuierliche Sauerstoffbestimmung in Gasen (P. A. Hersch; P. A. Hersch) 209
Bestimmung von Nonanol (3,5,5′-Trimethylhexanol-1) in Kartoffeln und der Begasungsluft (W. F. van Vliet und W. H. Schriemer) 209
Wasser (N. F. Kember; J. E. Ridley, D. B. L. Elliott und A. B. Oaten) . 210
Bestimmung der nach dem Heißextraktionsverfahren aus hochreinen Metallen entbundenen geringen Gasmengen (R. Lesser und H. Gruber) 211
Spektralanalytische Bestimmung hoher Kupfergehalte in Messing (I. S. Abramson, S. N. Murzin und V. A. Slavnyj) 211
Mikrobestimmung von Silber und Kupfer in Silber-Kupferlegierungen (H. V. Malmstadt, T. P. Hadjiioannou und H. L. Pardue; H. V. Malmstadt und H. L. Pardue) 212
Reinheitsprüfung von Gold (O. F. Degtjareva und M. F. Ostrovskaja) . . 212
Bestimmung von Titan in Aluminium (B. Monlezun) 212
Aktivierungsanalyse von Halbleitersilicium mit einem Multikanal-γ-Spektrometer (I. E. Makaševa, I. A. Maslov und A. P. Obuchov) 213
Bestimmung von Mikrobeimengungen in Silicium (K. I. Erochina, I. C. Lemberg, I. E. Makaševa, I. A. Maslov und A. P. Obuchov) 213
Spektralanalytische Bestimmung von Wasserstoff in Titanlegierungen (N. G. Isaev) 214
Bestimmung von Wolfram in niobhaltigen Legierungen (I. P. Charlamov, P. Ja. Jakovlev und M. I. Lykova) 214
Bestimmung von Silicium und anderen Verunreinigungen in Selen (V. L. Ginzburg und N. P. Gluchoveckaja) 215
Bestimmung von Mikromengen Phosphor in metallischem Chrom (A. A. Fedorov und F. V. Lonkova) 215
Erfahrungen bei der Sauerstoffbestimmung in Molybdän-, Wolfram- und Tantalmetall nach dem Heiß-Extraktionsverfahren (H. Feichtinger; E. Lassner und E. Wölfel; H. A. Sloman) 216
Eisen, Stahl (F. Marion und R. Faivre; F. Marion; F. Marion; S. Wakamatsu; R. C. Rooney und F. Scott; N. Leontovitch; L. Pryce und K. W. Andrews). Mit 1 Textabbildung 216
Bestimmung kleiner Gehalte von Kupfer, Eisen und Mangan in metallischem Nickel (W. Kemula, K. Brajter, S. Cieślik und H. Lipińska-Kostrowicka; G. Norwitz; J. A. Corbett) 218

Seite

Spektralmethode zur Bestimmung von Lithium und Beryllium bei der Suche nach Lagerstätten (O. F. Česnokov) 219
Aktivierungsanalytische Methode zur Berylliumbestimmung in Roherz und hydrometallurgischen Produkten (H. B. Mežiborskaja) 219
Komplexometrische Bestimmung von Calcium neben größeren Mengen Aluminium in Flußspat (M. A. Popov) 219
Komplexometrische Bestimmung von Zink in Erzen (W. Hiratsuka und K. Kashikawa) 220
Polarographische Bestimmung von Spuren Europium in Mineralien und Erzen (V. T. Athavale, R. G. Dhaneswar und M. M. Mehta) 220
Abtrennung kleiner Mengen Uran durch Extraktion (V. Pfeifer und F. Hecht) 220
Kieselsäurebestimmung in Silicatgesteinen und Mineralien (P. G. Jeffery und A. D. Wilson) 221
Bestimmung geringer Gehalte an Niob und Tantal in Mineralien (V. S. Bykova und V. I. Skrižinskaja) 222
Bestimmung von „zweiwertigem Eisen" in der Gesteins- und Mineralanalyse (C. O. Ingamells) 222
Abtrennung des Kobalts aus seinen Legierungen und Erzen mit 1-Nitroso-2-naphthol (E. Cogan) 222
Komplexometrische Bestimmung von Calcium in Calciummolybdat (N. M. Rachmilevič) 223
Stickstoff in Bornitrid (J. D. Cosgrove und E. C. Shears; G. Findlay und G. Fetterley; A. Staehler und J. J. Elbert; U. Sborgi) 223
Bestimmung geringer Mengen Wasser in Flußsäure (R. Ukazi und I. Kageyama) 224
Bestimmung von Kupfer in Düngemitteln (H. J. Webb und L. E. Nance) . . 224
Schnelle Bestimmung von Kalk in Schlacken des basischen Siemens-Martin-Ofens (H. Tanihara) 224
Probleme der quantitativen Spektralanalyse von Silicatgläsern (C. Matsumoto) 225
Änderung der Intensität von Spektrallinien bei Unterschieden in der Kristallstruktur (C. Matsumoto; C. Matsumoto) 225
Oxydimetrische Bestimmung der verschiedenen Oxydationsstufen von Vanadium in Gläsern (I. I. Kitajgorodskij und V. K. Frolov) 225
Mikrobestimmung von Sulfat in Silicaten (W. Geilmann und G. Tölg) . . . 226
Potentiometrische Ammoniakbestimmung in ammoniakalischem Kupferelektrolyt (N. A. Marčenko und V. F. Sitjuk) 227
Bestimmung geringer Mengen an Thioharnstoff in Kupferelektrolyten (V. I. Ginzburg) 227
Bestimmung des Reinheitsgrades von Titantetrachlorid (D. T. Tsekhovol'skaja, T. A. Zavaritskaja, G. S. Denisov und V. M. Chulanovskij; R. B. Johannesen, C. L. Gordon, J. E. Stewart und R. Gilchrist) 228
Spektrographische Bestimmung von Calcium und Magnesium in den Elektrolytschmelzen zur Aluminiumherstellung (I. L. Reznikov) 228
Gaschromatographische Bestimmung von Wasserspuren in Butan im ppm-Bereich (A. A. Carlstrom, C. F. Spencer und J. F. Johnson) 228
Bestimmung von Wasser und Anilin in Hydrazin (F. Lalanne) 229
Papierchromatographische Auftrennung und Bestimmung der durch Hydrolyse der Kohlenhydratfraktion von Holz entstehenden Monosaccharide Glucose, Galaktose, Mannose, Arabinose und Xylose (P. Colombo, D. Corbetta, A. Pirotta, G. Ruffini und A. Sartori) 229
Kohle (N. V. Čuvjurov) 229
Titration von Zink, Calcium und Blei in Schmierölzusätzen und Ölmischungen (T. Kitamura und N. Hashimoto) 230
Charakterisierung von Stickstoffverbindungen durch Acetylierung und nichtwäßrige Titration im Medium Essigsäure-Essigsäureanhydrid (S. W. Nicksic und S. H. Judd) 230

Seite

Bestimmung von Mercaptanen in Leichtölfraktionen (W. P. Hoogendonk und F. W. Porsche) 230
Einfache Analyse gesättigter Schmierölfraktionen (H. Rösner, M. Wagner und E. Hüttig; E. Hüttig, G. Kühnhanss und J. Saager; G. Kühnhanss, H. Rösner, E. Hüttig, M. Wagner und G. Tischendorf) . . . 231
Äthylätherbestimmung neben Butadien, Acetaldehyd und Äthanol in den Kondensaten der Butadiensynthese (M. Kubínová) 232
Analyse von Copolymeren in Acrylnitril (C. Gentilhomme, A. Piguet, J. Rosset und C. Eyraud) 232
Komplexometrische Bestimmung von Aluminium in Polyaluminiumsiloxan-Harzen (Ja. I. Čulkov) 232
Erweiterung der Futtermittelanalyse durch Bestimmung der Gerüstsubstanz (K. Nehring) 233
Bestimmung von Oleandomycin in Futtermitteln (R. C. Kersey; W. A. Randall und J. M. Burton) 233
Polarographische Simultanbestimmung von Blei und Azid an Bleiaziden in wäßriger Lösung (J. I. Bryant und M. D. Kemp) 233
Bestimmung von Verunreinigungen in Farbstoffzwischenprodukten (S. Tanaka und M. Ogawa) 234
Schädlingsbekämpfungsmittel (E. S. Goodwin, R. Goulden, A. Richardson und J. G. Reynolds; J. P. San Antonio; J. P. San Antonio; T. Shibazaki; D. F. McCaulley und J. W. Cook; W. P. McKinley und S. A. Magarvey; R. C. Rund; R. Payfer; E. Somers und D. V. Richmond; H. P. Burchfield und J. Schechtman) 234
Bestimmung von Schwefelsäurenebeln in der Atmosphäre (J. V. Kerrigan, K. Snajberk und E. S. Anderson) 293
Gaschromatographische Bestimmung von Helium und Neon in ihren Konzentraten bzw. Gemischen (E. Zieliński; E. Cremer und W. Roselius) 293
Optisches Verfahren zur kontinuierlichen Bestimmung kleiner Sauerstoffgehalte in Gasen (J. Milewski) 294
Chromatographische Trennung von molekularem Chlor und Chlorwasserstoff voneinander in Gasen (M. Filipescu und M. Aurelian) 294
Wasser, Abwasser (D. Ceausescu; H. F. Mueller, T. E. Larson und M. Ferretti; H. F. Mueller, T. E. Larson und W. J. Lennarz; W. T. Kaplin und N. G. Fesenko) 295
Molybdänbestimmung in Legierungen (I. P. Charlamov, P. Ja. Jakovlev und M. I. Lykova) 296
Nickelspuren in Reinaluminium sowie Reinindium (V. M. Peškova, V. M. Bočkova und L. I. Lazareva) 297
Photometrische Bestimmung geringer Aluminiumgehalte in Zinn (M. I. Švajger und E. I. Rudenko) 297
Polarographische Bestimmung von Blei- und Antimon-Verunreinigungen in Zinn (J. Kádár-Pauncz) 298
Analyse von Blei hohen Reinheitsgrades (A. G. Karabaš, L. S. Bondarenko, G. G. Morozova und Š. I. Peizulaev) 298
Fluorbestimmung im metallischen Zirkonium (Ju. I. Korovin) 299
Eisen, Stahl (J. Kapko und Z. Majsak; F. Kordon; I. Sajó; A. K. Babko und A. I. Volkova) 299
Spektrographische Magnesiumbestimmung im Kathodennickel (W. Bykowski und J. Trawiński; W. Nielsch) 300
Gravimetrische Bestimmung kleiner Berylliummengen in Erzen und Verarbeitungsprodukten (L. M. Moiseeva, N. M. Kuznecova und I. I. Palšina; E. S. Prževalsky und L. M. Moiseeva) 301
Bestimmung geringer Thoriumgehalte mit Arsenazo(II) in Gesteinen (V. I. Kuznecov; S. B. Savvin, M. P. Volynec, Ju. A. Balašov und V. V. Bagreev) 301
Rasche spektrographische Bestimmung von Uran in Erzen (B. Strzyżewska; V. V. Nedler; A. K. Rusanov und T. I. Tarasova) 302

Seite

Bestimmung von Molybdän- und Wolframspuren in vulkanischen Gesteinen (L. I. Pavlenko) . . . 302
Serienbestimmung von Eisen und Mangan in Mineralien (M. Ionescu und D. Dumitrescu) . . . 303
Bestimmung der verschiedenen Aluminiummineralien in Bauxit (G. G. Mathad und V. A. Altekar; I. N. Masletinskij; I. V. Šmanenkov) . . . 303
Halbquantitatives Verfahren zur spektrographischen Bestimmung von Berylliumspuren in Uranerzen (J. Czakow und Z. Walewska; C. Feldman und J. Y. Ellenburg) . . . 304
Spektralanalytische Bestimmung der Hauptbestandteile in silicatischen Gesteinen (V. V. Korolev und E. E. Vainstein) . . . 304
Flammenphotometrische Bestimmung kleiner Rubidiummengen in Silicaten (E. A. Fabrikova; E. Pungor, A. J. Hegedüs, I. Konkoly Thege und E. É. Zapp) . . . 304
Molybdänbestimmung in Molybdäniten und Molybdänitkonzentraten (C. Gheorghiu und E. Rădulescu-Grigore; P. Spacu und C. Gheorghiu) 305
Apparatur zur Erzeugung eines Plasmas hoher Temperatur und deren Verwendung zur spektralanalytischen Untersuchung von Schlacken (Ju. K. Kvardcheli). Mit 2 Textabbildungen . . . 305
Spektrographische Phosphorbestimmung in Berylliumoxid (I. A. Berezin und K. V. Aleksandrovič) . . . 306
Spektrographische Bestimmung von Cadmium im Uranoxid (L. Pszonicki; J. Czakow, L. Pszonicki und Z. Walewska; L. Pszonicki) . . . 307
Bestimmung des Gehaltes an Titanoxychlorid in Titantetrachlorid (T. A. Zavarickaja und D. I. Čechovolskaja) . . . 307
Photometrische Phosphatbestimmung in Superphosphat als Molybdatovanadatophosphatkomplex (A. Popescu) . . . 307
Rheniumbestimmung in Molybdänverbindungen (B. S. Cyvina und N. K. Davidovič) . . . 308
Bestimmung von Palladium in Produkten der Nickelgewinnung (S. E. Kreimer, L. P. Butylkin und A. V. Stogova) . . . 308
Colorimetrische Bestimmung von Phosphorsäure in Pflanzensubstanz (M. Koter und H. Panak) . . . 382
Bestimmung der freien Phosphorsäure in Superphosphat (G. Balica und P. Oprică) . . . 383
Bestimmung des Aschegehaltes von Kohle mittels β-Strahlen-Streuung (R. A. Irkovskij) . . . 383
Quantitative Bestimmung von kondensierten aromatischen Kohlenwasserstoffen in den Cerosin-Gasöl-Fraktionen (A. P. Lizogup und W. T. Skylar) 383
Analyse verdünnter Lösungen von Triäthylaluminium in Benzin (R. Z. Liozznova und M. L. Genusov) . . . 384
Analytische Kontrolle der Herstellung von Äthylenoxid durch direkte Oxydation von Äthylen (J. Janda) . . . 384
Polarographische Bestimmung von Styrol in Polystyrol (J. Paściak) . . . 384
Bestimmung von Phenyl- und Methylgruppen in Methylphenylsiloxan-Polymeren (T. Kubota und T. Takamura) . . . 385
Bestimmung der Polymerisationskatalysatoren Dimethylanilin und Dimethyl-p-toluidin (V. N. Dmitrieva und N. P. Dzjuba) . . . 385
Bestimmung von Schwefelkohlenstoff im Reaktionsgemisch der Xanthogenatsynthese (E. M. Idelson) . . . 385
Bestimmung des Gehaltes an Phenylestergruppen in silicoorganischen Verbindungen (A. P. Krešков, V. T. Šemjatenkova, S. V. Sjavcillo und N. A. Palamarčuk) . . . 386
Turbidimetrische Bestimmung geringer Silbermengen in entwickelten photographischen Schichten mit Hilfe von Dimethylaminobenzylidenrhodamin (N. N. Šiškina) . . . 386
Bromometrische Bestimmung des Insecticids Aldrin (A. Velniceriu und E. Jonescu; A. Colas) . . . 387

Seite

Colorimetrische Bestimmung von Nystatin (Fungicidin, Mycostatin) (W. H. Unterman) 387
Beurteilung von Waschmitteln (E. Schladitz) 387
Bestimmung von Feuchtigkeit in Wolle (J. R. Wilson und M. M. Sandomire; E. A. McComb und H. M. Wright; E. A. McComb und R. M. McCready) . 388

3. Analysenmethoden auf dem Gebiet der Pharmazie

Bestimmung von Urotropin neben anderen häufig verwendeten Wirkstoffen in arzneilich verwendeten Pulvermischungen (H. Beral, E. Demetrescu, V. Stoicescu, P. Grintescu und I. Calafeteanu) 67
Maßanalytisches Verfahren zur Bestimmung von Cryogenin (I. Grecu) . . . 69
Bestimmung von Barbitursäure-Derivaten durch Titration mit Benzyltrimethylammoniumhydroxyd in wasserfreien Medien (M. Rink und G. Schuster) 69
Colorimetrische Bestimmung von Anthracenderivaten in Sennesblättern (L. Nihoul-Ghenne) 70
Bestimmung von Natrium laurylsulfuricum in Salben (P. Schaller) 71
Bestimmung von Apiol, Heliotropin und Safrol (E. Bovalini und A. Casini; A. Labal) 71
Phenacetinbestimmung (Y. Thilmans und R. Smeyers; A. C. Bratton und E. K. Marshall) 71
Bestimmung von Acetylsalicylsäure, Acetphenetidin und Coffein nebeneinander mittels chromatographischer Trennung (G. Smith) 72
Optische Daten der Sulfonamide 3-Sulfo-6-methoxypyridazin, 3-Sulfo-6-chlorpyridazin, 3-Sulfo-2-phenylpyrazol und 2,4-Dimethoxy-6-sulfo-1,3-diazin sowie über deren papierchromatographisches und ionopherotisches Verhalten (G. Bellomonte, A. Caló und C. Cardini) 72
Polarographische Bestimmung von Rutin in Pflanzenextrakten (J. Davídek) 73
Photometrische Bestimmung von freiem Quercetin in Rutin (S. Knütter und R. Pohloudek-Fabini; D. G. Constantinescu und R. Oteleanu) . . . 74
Bestimmung des Hesperidin-Gehaltes von Rohpräparaten (A. Kwietny und G. Zimmermann) 74
Photometrische Bestimmung von Diphenylamin in ungereinigtem Phenothiazin (V. Pelloni und M. Sterescu) 74
Photometrische Bestimmung von Novazin (M. Sterescu, M. Popa und H. Aftalion) 75
Identifizierung von Diuretica Chlorthiazid, Dihydrochlorthiazid, Hydroflumethiazid und Acetazolamid (H. Groenewegen) 75
Analytisch verwertbare Eigenschaften von Benzothiodiazine (D. de Paulis und G. Dipietromaria; J. S. Fritz und R. T. Keen; J. S. Fritz und R. T. Keen; R. Ruggieri) 76
Bestimmung von Restmengen 9α-Fluoroprednisolon und 9α-Fluorohydrocortison in Triamcinolon-Proben (C. J. Sih, S. J. Pan und R. E. Bennett) . 76
Automatische Vorrichtung zur fortlaufenden Bestimmung von Penicillin bei der Fermentation mit Hydroxylamin (A. O. Niedermayer, F. M. Russo-Alesi, C. A. Lendzian und I. M. Kelly; G. E. Boxer und P. M. Everett) 77
Bestimmung von Chloramphenicol (M. Andrey und A. Mirimanoff) 77
Colorimetrische Bestimmung von Tetracyclin in Pharmaceutica (K. Murai) . 78
Bestimmung von Pyramidon (R. Vasiliev, V. Scîntee und I. Chialda). . . 78
pH-bedingte Veränderungen der Lage der UV-Absorptionsmaxima von Isoniazid und Acetylisoniazid (Q. C. Belles und M. L. Littleman) 78
Papierchromatographische Reinheitsprüfung von Undecylensäure und Nachweis von Undecylensäure in Arzneimittelzubereitungen (F. Klinkhammer; J. Fries, A. Holasek und H. Lieb; H. P. Kaufmann und W. H. Nitsch) 132
Bestimmung N-substituierter Phenothiazinderivate (J. Budínský, R. Zahradník und M. Chvapil) 133
Bestimmung von 1-(p-Bromphenyl)-1-phenyläthanol und 1,1-Diphenyläthanol (B. Buděšínský und M. Aixnerová) 133

Seite

Bestimmung von β-Naphthoxyäthanol (F. Buben und F. Jančík) 134
Bestimmung von Sulfonamiden (Y. Tanase und S. Shimomura) 134
Oxydimetrische Bestimmung von 1,4-Dihydrazinophthalazin (F. Jančík, B. Buděšínský und J. Körbl) 135
Maßanalytische Bestimmung des Antirheumamittels 1,2-Diphenylpyrazolidin-3,5-dion (M. Konupčík, F. Kupčík und M. Liška; F. Jančík, E. Kraus, B. Buděšínský und O. Činková; M. Konupčík, F. Kupčík und M. Liška) 135
Colorimetrische Bestimmung von 4-Aminoantipyrin und 4-Formylaminoantipyrin in Pyramidon (Amidopyrin) (J. Gasparič) 136
Polarographische Bestimmung von Acetophenon in Injektionslösungen von Lobelinhydrochlorid (L. Miczko) 136
Identifizierung von Stilboestrol-diphosphat (K. Macek und S. Vaněček) . . 136
Bestimmung der Nordihydroguajaretsäure in ölhaltigen Vitaminpräparaten (A. Engelund; K. F. Gander) 137
Ausnützung der Radioisotope in der Arzneimittelkontrolle (J. Majer, M. Šaršúnová und J. Tölgyessy) 309
Nachweis von Alkoholen, Menthol, Geraniol oder Citronellol in ätherischen Ölen (R. Pohloudek-Fabini und T. Beyrich) 309
Bestimmung einiger quartärer Ammoniumsalze durch Titration ihrer Pikrate in Eisessig (K. Howorka und M. Hädicke) 310
Bestimmung von Cholin und Betain nebeneinander (O. Hrdý und S. Lochmanová) 310
Schneller papierchromatographischer Nachweis von Barbituraten (M. Ledvina; M. Ledvina, B. Chundela, B. Večerek und K. Kácl) 311
Papierchromatographische Identifizierung und Bestimmung von Luminal und Diphenylhydantoin neben Phenuron in Tabletten (M. Sterescu, N. Keim und V. Stoicescu) 311
Infrarotanalytische Bestimmung von Erythrittetranitrat, Pentaerythrittetranitrat und Mannithexanitrat (J. Carol) 311
Vorkommen und Nachweis von Tetramethylthiuramdisulfid in sterilisierten Lösungen beim Kontakt mit vulkanisiertem Gummi (J. Schmid; K. Steiger und R. Dolder; H. E. Frey) 312
Bestimmung der Summe von Thymol und Carvacrol im Thymian und Quendel und ihren ätherischen Ölen (J. Frgala und J. Knap; A. Jindra, R. Kalvoda und R. Zýka) 312
Bestimmung von Capsaicin in Paprika (C. Csedö, M. Horvath und S. Nagy) 313
Nitritometrische Bestimmung einiger Sulfonamide in technischen Produkten (R. Vasiliev, I. Burnea, A. Cosmin und M. Mangu) 313
Bestimmung von Adrenochromsemicarbazon (M. Sterescu und M. Popa) . . 314
Bestimmung von p-Toluolsulfonyl-n-butylharnstoff (P. Mesnard und R. Crockett; H. Spingler und F. Kaiser; A. A. Forist, W. L. Miller, J. Krake und W. A. Struck) 314
Bestimmung von Veratensin (M. Sterescu und V. Pelloni) 315
Betriebskontrolle von Insulinlösungen mittels Papierchromatographie und spektralphotometrische Auswertung (A. Rückert und J. Schöne) . . . 315
Vergleichende Bestimmung der Herzwirksamkeit von Digitalis purpurea unter Anwendung biologischer und chemischer Methoden (D. G. Constantinescu, M. Constantinescu, V. Calcandi, J. Ciropol und V. Papa; G. Ligeti; F. Kaiser) 316
Bestimmung der cancerostatischen Substanz 6-(δ-Carboxy-butyl)-thiopurin (F. Jančík, B. Kakáč und B. Buděšínský) 316
Alkaloide (Z. Blagojević, P. Bradić und M. Bunović; W. Kamp; M. Hädicke und K. Howorka) 317

4. Analyse von biologischem Material

Präparative elektrophoretische Trennung von Serum-Eiweiß an Stärke-Gel (V. R. Rodionov, Ž. A. Antokolskaja, A. V. Čudinovskich und L. A. Loboda) 79

Seite

Trennung und Identifizierung von Proteinfraktionen in Blutserum oder Körperflüssigkeiten (J. Rejnek und T. Bednařík; N. Veall) 79
Elektrophorese der Serumproteine (R. Bieth) 80
Technik zum Nachweis von Peptiden mit Chlor und o-Tolidin auf Papier (O.-J. Schmid) 80
Albuminbestimmung in Blutserum (I. M. Kolthoff, B. R. Willeford jr. und D. Singh; I. M. Kolthoff und B. R. Willeford; J. J. Betheil) . . 80
Analyse des Magnesiumgehaltes von Myosin B (W. J. Bowen und H. L. Martin) 137
Spektroskopische Bestimmung von Calcium und Magnesium im Blut (J. B. Willis; G. F. Box und A. Walsh; W. G. Jones und A. Walsh; J. B. Willis) 138
Bestimmung von Calcium und Magnesium neben großen Mengen Phosphat in Rattenlebern (J. R. Dunstone, N. P. Madsen und H. R. Bell; W. H. Horner) 138
Trennung, Bestimmung und Analyse von Calciumseifen aus menschlichem Stuhl (H. G. Sammons und S. M. Wiggs; A. A. Henly und R. A. Saunders; A. J. P. Martin und A. T. James) 139
Vereinfachte colorimetrische Quecksilberbestimmung in biologischem Material (D. L. Sorby und E. M. Plein; D. Polley und V. L. Miller; J. B. Plein und E. M. Plein) 140
Photometrische Bestimmung von Silicium in Harn und Blut (Shin-chung Wang; Shu-Chung Liu und Liang-Wan Tsai) 140
Ammoniakbestimmung im Blut (R. Bockel, M. Imler und A. Frick; J. K. Parnas und J. Heller) 140
Colorimetrische Eisenbestimmung im Serum mit o-Phenanthrolin (S. M. Idu, L. Cociumian und S. Ciorapciu) 141
Bestimmung des Magensäuregehaltes (H. L. Segal, R. P. Plossocowe, R. D. Gerle und P. K. Russell; H. L. Segal, L. L. Miller und E. J. Plumb) 141
Chromatographische Methoden zum Nachweis biogener Amine (J. Awapara, V. E. Davis und O. Graham; C. W. H. Hirs, S. Moore und W. H. Stein; S. Moore und W. H. Stein) 141
Gaschromatographische Untersuchung der unveresterten Serumfettsäuren des Menschen (W. Schrade, E. Böhle, R. Biegler und C. Sabel; A. T. James und A. J. P. Martin) 142
Spezifische und ausreichend exakte Methode zur Routinebestimmung der Triglyceride im Blut (A. Randrup; P. Desnuelles und M. Naudet; A. Biggs) 142
Potentiometrische Ermittlung des Endpunktes bei der jodometrischen Bestimmung von Plasmalogen (W. T. Norton; M. M. Rapport und B. Lerner; J. Folch, M. Lees und G. H. Sloane-Stanley) 143
Bestimmung von Tetrachlorkohlenstoff und Äthanol im Blut (R. D. Stewart, T. R. Torkelson, C. L. Hake und D. S. Erley) 144
Nachweis und quantitative Bestimmung von Äthanolamin und Serin in Lipidhydrolysaten (W. L. Magee, R. W. R. Baker und R. H. S. Thompson; J. Folch; J. Folch, M. Lees und D. H. Sloane-Stanley) 144
Spektrophotometrische Bestimmung von Aminen, Aminosäuren und Peptiden mit 2,4,6-Trinitrobenzol-1-sulfonsäure (K. Satake, T. Okuyama, M. Ohashi und T. Shinoda) 144
Aminosäuren (A. Koban und M. Büchner; C. H. Schütze und M. Büchner; F. Busson, R. Carbiener und J. Lanza; K. Scharrer und K. O. Räker; G. Biserte, T. Plaquet-Schoonaërt, P. Boulanger und P. Paysant; G. Biserte, P. Boulanger und P. Paysant; G. Biserte, R. Plaquet und P. Boulanger; P. Boulanger, G. Biserte und F. Courtot; E. L. Durrum; G. Biserte; E. R. Cook und M. Luscombe; H. J. McDonald; T. Wieland und E. Fischer; W. J. Blaedel und J. W. Todd; G. L. Atfield und C. J. O. R. Morris; J. Heilmann, J. Barollier und E. Watzke; W. Matthias; W. Matthias; D. Monnier, J. Vogel und P. E. Wenger; H. Stegemann und H. F. Griffin; H. D. Dakin; H. Pauly; P. M. Newman und J. H. Turnbull; K. Voigt; G. B. Gerber und G. Gerber;

Seite

E. Waldschmidt-Leitz, G. Bretzel und L. Keller; K. Hannig; E. Martinez und P. D. Doolan; J. F. van Pilsum, R. P. Martin, E. Kito und J. Hess). Mit 1 Textabbildung 145
Bestimmung von austauschbarem Taurin in Rattenorganen (H. V. An und P. Fromageot; F. Chapeville und P. Fromageot; J. Awapara) 152
Bestimmung von eiweißgebundenem Kohlenhydrat (R. Shields und W. Burnett) 153
Trennung und Nachweis von Zuckern im Urin in Fällen von Melituria durch Elektrophorese mit hohem Potentialgradienten (I. Iuchi und S. Shibata) 153
Papierchromatographische Bestimmung der in wachsenden Knorpeln vorkommenden Zucker (F. Petrelli, N. Siliprandi und L. Sartorelli; A. A. White und W. C. Hess) 153
Mikromethode zur gleichzeitigen Bestimmung von Glucose und Ketonkörpern im Blut und Glykogen und Ketonkörpern in der Leber (O. Hansen; J. H. Roe; O. Hansen) 154
Mikromethode der Glykogenbestimmung in kleinsten Mengen von Schistosoma japonica, Paragonismus westermannii, Fasciola hepatica und Elirytrema pancreaticum (I-hsün Tao, Li-jen Ma, Kuo-hao Lin und Kuang Wu; S. Seifter, S. Dayton, B. Novic und E. Muntwyler) 155
Bestimmung von Glykocyamin im Urin (M. D. Mezincescu, V. V. Ciocîlteu und P. Rosen) 155
Identifizierung von chlorierten Pesticiden in tierischen Depotfetten (W. P. McKinley und H. C. Grice; W. P. McKinley und J. H. Mahon) . . . 155
Nachweis von biologischen Aminen aus Bakterienkulturen durch Chromatoionophorese, Elektrophorese und Papierchromatographie (J. Blass, A. Sarraff und M. B. Nicolas) 156
Vergleich der Röntgen- und Infrarotspektren der Mesoinosit-monophosphate (P. Fleury; A. Desjobert; P. Fleurent; A. Desjobert und J. Lecocq) 156
Bestimmung von Cholesterin (L. A. Wright, D. B. Tonks und R. H. Allen; S. Pearson, S. Stern und T. H. McGavack) 156
Gesamtcholesterinbestimmung im Serum (H. Schwarz) 157
Halbmikroverfahren zur Bestimmung von freiem und gesamtem Cholesterin (A. J. Courchaine, W. H. Miller und D. B. Stein jr.; A. Zlatkis, B. Zak und A. J. Boyle; B. Zak, R. C. Dickenman, E. G. White, H. Burnett und P. J. Cherney) 157
Bestimmung des an α- und β-Lipoproteine des Serums gebundenen Cholesterins (M. Burstein und J. Samaille; M. Burstein und J. Samaille; M. Burstein und A. Prawerman) 158
Bestimmung von Oestrogenen (G. W. Oertel; W. M. Allen; J. B. Brown). 158
Steigerung der Fluorescenz von Progesteron (J. C. Touchstone und T. Murawec) 158
Analyse von Diäthylstilboestrollösungen in Öl (D. Banes; D. Banes) . . . 159
Bestimmung von Pregnantriol und 17-Hydroxypregnanolon im Urin von Patienten mit angeborener Nebennierenhyperplasie (M. Bell und H. Varley; M. I. Stern) 159
Isolierung und Bestimmung von Furan-2,5-dicarbonsäure im menschlichen Harn (B. Flaschenträger und S. M. Abdel Wahhab; B. Flaschenträger und K. Bernhard; B. Flaschenträger, B. Cagianut und F. Meier; B. Flaschenträger und P. B. Müller) 160
Bestimmung des gesamten im Organismus enthaltenen Blutfarbstoffes (H. D. Waller und W. Schmidts) 160
Hämoglobinbestimmung (G. Minow) 160
Feuchtigkeit und Fett in biologischem Material (H. E. Wistreich, J. E. Thompson und E. Karmas) 236
Komplexometrische Calciumbestimmung in Urin (J. J. M. H. Rutten und A. Groen; B. N. Bachra, A. Dauer und A. E. Sobel) 236
Bestimmung von Nitrat in biologischem Material (E. Davídková und J. Davídek) 236

Seite

Bestimmung kleiner ^{131}J-Gehalte in Regenwasser und Urin (Z. Jaworowski; A. G. Schrodt) 237
Trennung von Harnkolloiden an Diäthylaminoäthylcellulose (A. J. Anderson, M. H. Lepper und R. J. Winzler) 237
Verbesserte colorimetrische Bestimmung von Meprobamat in biologischen Flüssigkeiten (A. J. Hoffman und B. J. Ludwig) 238
Trennung von Plasmalen (R. W. Keenan und B. H. Marks; J. Folch, M. Lees und G. H. S. Stanley; H. A. Iddles, A. W. Low, B. D. Rosen und R. T. Hart; H. K. Mangold) 238
Papierchromatographische Analyse menschlicher Plasmaphosphatide (G. V. Marinetti, M. Albrecht, T. Ford und E. Stotz; G. V. Marinetti, J. Erbland und J. Kochen; P. S. Chen, T. Y. Toribara und H. Warner) 239
Fluorimetrische Bestimmung von menschlichem Serumalbumin (J. J. Betheil) 239
Bestimmung von Lipoproteinen durch Elektrophorese (F. Segovia-Garcia und A. Garrido-Blanco) 240
Literatur (D. Glick) 388
Flammenphotometrische Strontium- und Calciumbestimmung in Serum (A. Schmid und K. Zipf; G. Pietzka und H. Chun) 389
Bestimmung von Kieselsäure in biologischem Material (H. Baumann) 389
Reststickstoffbestimmung mit der Indophenolreaktion (A. Häussler und P. Hajdu) 390
Papierchromatographie von Phosphatestern (D. A. Rappoport und P. T. Chen; C. S. Hanes und F. A. Isherwood; L. Sattler und F. W. Zerban) 390
Harnstoffbestimmung bei Anwesenheit störender Stoffe (J. Fuchs; J. Fuchs) 391
Aminosäuren (A. Zlatkis, J. F. Oró und A. P. Kimball). Mit 1 Textabbildung 391
Papierelektrophorese der Eiweißfraktionen des Serums (J. Masopust und J. Homolka) 392
Elutionstechnik bei der Papierelektrophorese von mit Nigrosin gefärbten Proteinfraktionen (M. Ortega) 393
Papierelektrophoretische Trennung des α-Caseinkomplexes (J. H. Geller, J. H. Custer und C. A. Zittle; A. Leviton) 393
Polarographische Bestimmung des Mucoproteins MP-1 (V. Kalous) 393
Isolierung der Glucose aus dem Blut als Kaliumgluconat (A. Blair und S. Segal; M. Somogyi) 394
UV-Spektrophotometrische Bestimmung von 2-Amino-2-desoxyglucose und 2-Amino-2-desoxygalaktose (J. D. Cipera; I. H. Bath) 394
Colorimetrische Bestimmung von N-Acetylgruppen in sauren Mucopolysacchariden (J. Ludowieg und A. Dorfman). Mit 1 Textabbildung 395
Bestimmung der Hyaluronsäure des Glaskörpers (N. Blumenkrantz) 395
Bestimmung von 2,5-Dihydroxybenzoesäure (Gentisinsäure) (M. Nepraš) . . 396
Papierchromatographie von Steroiden (P. Kabasakalian und A. Basch) . . 396
Bestimmung von 3-β-Hydroxysterinen mit Anthron (G. V. Vahouny, R. M. Mayer, J. H. Roe und C. R. Treadwell; T. V. Feichtmeir und J. Bergmann; W. W. Webster jr., C. W. Nichols jr. und I. L. Chaikoff; W. M. Sperry und M. Webb) 396
Bestimmung der α-Ketosteroide der Nebennierenrinde mittels Papierchromatographie (G. W. Kittinger; J. C. Touchstone und C. Hsu; H. Hoffmann und H. Staudinger) 397
Bestimmung von Furfurol in Blut und Harn (G. N. Nazirov und C. Ja. Vengerskaja) 397
Betrachtungen über nationale Standards und korrekte Hämoglobinbestimmung (E. Dannenberg) 397
Bestimmung von Hämoglobin mit der Hämatinmethode (W. F. Diller; K. Betke und W. Savelsberg; E. Kleinhauer und K. Betke) 397
Bestimmung von Methämoglobin (T. Leahy und R. Smith; K. A. Evelyn und H. T. Malloy; H. Holzer; D. L. Drabkin) 398
Nachweis des begleitenden Proteins X, im Hämoglobin des Neugeborenen (Y. Derrien, G. Laurent und M. Borgomano; G. Laurent, M. Borgomano und Y. Derrien) 398

Seite

Nachweis von Gallenpigmenten in Harn (I. A. Sidorenko; C. I. Berdieva; F. I. Adžigitov) 398
Technik zur Eichung von Methoden zur Serumbilirubinbestimmung (G. Schellong und U. Wende; L. Jendrassik und R. A. Cleghorn; L. Jendrassik und P. Gróf; G. Schellong; G. Schellong und U. Wende) . . 399
Routinemäßige Harnporphyrinbestimmung (H. Holland; W. Stich; R. Kehl und W. Stich; J. E. Falk und A. Benson; S. L. Sveinson, C. Rimington und H. D. Barnes; S. Schwartz, L. Zieve und C. J. Watson; B. Vahlquist) 399
Spezifität der Schiffchen Fuchsinreaktion nach Perjodsäureoxydation zum Nachweis von Sialinsäure bei der Papierelektrophorese der Orosomucoide (J. Montreuil und G. Biserte) 399
Papierelektrophoretische Bestimmung von 5-Hydroxytryptophan, 5-Hydroxytryptamin und 5-Hydroxyindolessigsäure (A. Carcasona, F. Unterharnscheidt, J. Cervos-Naverro und W. Geller) 400
Bestimmung von Chlortetracyclin in Geweben (T. Tomiyama, A. Tsuda und Y. Yone) 400
Colorimetrische Bestimmung von Antipyrin in Plasma (T. Nambara; F. Feigl, C. C. Neto und E. Silva) 400

5. Toxikologische Analyse

Apparatur zur kontinuierlichen Extraktion von Giften aus Eingeweiden (A. S. Curry und S. E. Phang; Walker, Fisher und McHugh; A. S. Curry und H. Powell; A. B. Svendsen und K. B. Jensen; H. Silberman und R. H. Thorp; E. G. C. Clarke). Mit 1 Textabbildung 318
Identifizierung von Erdölprodukten in der Gerichtschemie durch Gaschromatographie (D. M. Lucas) 320
Vorteile der zerstörungsfreien IR- und Röntgenanalyse für Farben und plastische Massen in der forensischen Analyse (W. R. Heilmann) 320

Namen- und Sachverzeichnis 465

Aus dem Anorganisch-Chemischen Institut der Universität Göttingen

Die Fällung des Bleis mit Anionenaustauschersulfaten

Von
MAX ZIEGLER

Mit 1 Textabbildung

(Eingegangen am 25. November 1960)

Die unbequeme Abscheidung des Bleis als Sulfat unter Abrauchen mit Schwefelsäure führt bei Anwesenheit geringer Mengen des Elements zu Minusbefunden. Die komplexometrische Titration[1a,1b] ist bei Gegenwart von Eisen, Mangan oder Erdalkalimetallen nicht durchführbar. Namentlich stören bereits geringe Mengen Eisen, da sie den benutzten Indicator Erio-T blockieren.

Die Umsetzung von Bleisalzlösungen mit Anionenaustauschersulfaten unter Bildung von Bleisulfat erschien im Säulenverfahren zu Trennzwecken geeignet[3].

Die Fällungsbedingungen. Bei der Reaktion von Bleinitratlösungen ($\sim$ 30 mg Pb/50 ml) mit Dowex-I-sulfat der Korngröße 20—50 mesh in Säulen der Normalform[2a,2b] von etwa 10 cm Länge und etwa 0,8 cm Lumen treten bei einer Tropfgeschwindigkeit von $\sim$ 1 Tropfen/2 sec im Durchlauf Bleibefunde auf, die Fehler bis 12% aufweisen. Infolge der Löslichkeit des Sulfats ist das abgeschiedene $PbSO_4$ über die ganze Säulenlänge verteilt.

Die Löslichkeit des $PbSO_4$ läßt sich durch Zusatz von 50% Methanol zur Probelösung so weit verringern, daß seine Abscheidung in einer scharf begrenzten Zone und quantitativ erfolgt. Der Gehalt an konz. Salpetersäure darf hier bei 2 ml/100 ml Probelösung liegen. Bei höheren Säuregehalten treten geringe oder stärkere Minusbefunde auf.

Die Auflösung des Bleisulfats. Sie erfolgt mit 3%iger Natronlauge. Barium und Strontium, die sich unter den oben angegebenen Bedingungen ebenfalls am Austauscher als Sulfate abscheiden, werden von Natriumhydroxyd nicht gelöst und können auf diese Weise vom Blei getrennt werden.

Arbeitsvorschrift. Die salpetersaure Probelösung (maximaler Gehalt 2 ml konz. Salpetersäure/50 ml), die 2—150 mg Blei enthalten kann, wird mit dem gleichen Volumen Methanol vermischt.

Die zur Fällung des Bleis dienenden, mit Dowex-I-sulfat (Korngröße 20—50 mesh) gefüllten Säulen von 6—10 cm Länge und 0,8 cm Lumen werden vor ihrem Gebrauch mit etwa 40 ml eines Gemisches gleicher Volumina Methanol und Wasser gewaschen.

Über den Austauscher stopft man eine etwa 0,5 cm dicke Schicht Watte. Die Abscheidung des Bleis als Sulfat erfolgt bei einer Durchlaufgeschwindigkeit von 2 Tropfen/sec. Danach wäscht man mit 10—40 ml Waschflüssigkeit.

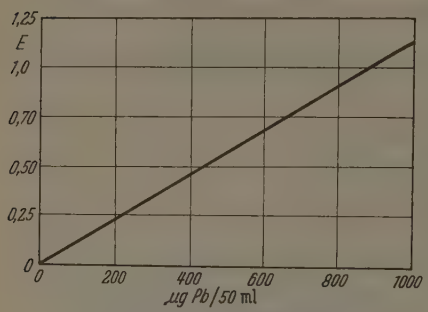


Abb. 1. Eichkurve für die Bestimmung des Bleis als PbS; Schichtdicke 20 mm; Wellenlänge 370 nm

Zum Ablösen des $PbSO_4$ benutzt man 25 ml 3%ige Natronlauge. Danach wäscht man mit 30 ml Wasser. Die Bestimmung des Bleis erfolgt entweder mit ÄDTA[1a,1b] oder photometrisch als Sulfid[2], jedoch unter Benutzung von 10 ml 4%iger Lösung von Polyviol* je 50 ml als Schutzkolloid und Messung bei 370 nm. Die Fällung erfolgt durch 5 min langes Einleiten von H_2S (siehe Eichkurve Abb. 1). Die kolloidale Lösung ist 4 Std farbkonstant.

Reagentien. 1. Dowex-I-sulfat. Dowex-I-basisch (20—50 mesh) wird in einem etwa 5 cm breiten, geraden Sorptionsrohr mit verd. 10%iger Schwefelsäure umgesetzt. Danach wäscht man aus einer aufgesetzten Niveauvorratsflasche mit Wasser bis zur neutralen Reaktion des abtropfenden Waschwassers.

2. Waschflüssigkeit: 1 Vol-Teil Wasser + 1 Vol-Teil Methanol.

3. 3%ige Natronlauge.

Anwendung des Verfahrens. Die dargelegte Arbeitsweise eignet sich für Trennungen bei nachstehenden Grenzverhältnissen: Blei:Eisen = 1:2; Blei:Kobalt = 1:35; Blei:Nickel = 1:70; Blei:Kupfer = 1:10; Blei: Magnesium = 1:500; Blei:Barium = 1:4; Blei:Strontium = 1:2 (siehe Tabelle).

Das Blei wurde hierbei im Eluat visuell ohne Zusatz von Kaliumcyanid, jedoch von Weinsäure gemäß der Vorschrift[1a,1b] oder objektiv unter

Tabelle

Blei				Fremdionen				
gegeben mg	gefunden mg	Fehler %	Reagens	Ion	gegeben mg	gefunden mg	Reagens	Verhältnis Pb/Fremdion
2,0	1,95	— 2,5	ÄDTA	—	—	—	—	—
5,0	5,1	+ 1,8	ÄDTA	—	—	—	—	—
50,16	50,5	+ 0,7	ÄDTA	—	—	—	—	—
50,16	50,6	+ 0,9	ÄDTA	—	—	—	—	—
50,16	50,15	± 0	ÄDTA	—	—	—	—	—
150,48	151,0	+ 0,3	ÄDTA	—	—	—	—	—
10,03	10,0	— 0,3	H_2S (photom.)	Fe^{3+}	10,5	10,6	SCN⁻ (photom.)	1:1
10,03	9,95	— 0,8		Fe^{3+}	10,5	10,55		1:1
10,03	10,0	— 0,3		Fe^{3+}	21,8	21,6		1:2
10,03	9,85	— 1,8		Fe^{3+}	21,8	21,6		1:2

* Polyviol W 28/02 Wacker/Burghausen-Obb.

Tabelle (Fortsetzung)

Blei gegeben mg	Blei gefunden mg	Fehler %	Reagens	Fremdionen Ion	Fremdionen gegeben mg	Fremdionen gefunden mg	Reagens	Verhältnis Pb/Fremdion
10,0	10,0	—0,3	H_2S (photom.)	Co^{2+}	64,8	64,5		1:6,5
10,0	10,0	—0,2		Co^{2+}	97,3	97,35		1:10
5,0	5,0	± 0		Co^{2+}	81,0	81,1		1:16
8,5	8,45	—0,6		Co^{2+}	202,7	202,0		1:24
8,5	8,5	± 0		Co^{2+}	304,1	305,0		1:35
8,5	8,45	—0,6		Co^{2+}	304,1	305,0		1:35
8,5	8,5	± 0	H_2S (photom.)	Ni^{2+}	18,0	17,9	Diacetyldioxim	1:2
8,5	8,45	—0,6		Ni^{2+}	45,1	45,0		1:5
8,5	8,5	± 0		Ni^{2+}	90,3	89,9		1:10
8,5	8,5	± 0		Ni^{2+}	180,6	179,9		1:20
8,5	8,45	—0,6		Ni^{2+}	361,2	361,2		1:40
8,5	8,5	± 0		Ni^{2+}	541,6	544,5		1:70
5,0	4,8	—4	ÄDTA	Cu^{2+}			KJ und $Na_2S_2O_3$ (jodom.)	
25,08	24,5	—2,3	ÄDTA	Cu^{2+}	47,2	47,6		1:2
25,08	25,2	+0,5	ÄDTA	Cu^{2+}	94,3	94,2		1:4
25,08	25,1	+0,1	ÄDTA	Cu^{2+}	141,5	140,9		1:6
10,03	10,0	—0,3	ÄDTA	Cu^{2+}	75,47	75,6		1:7,5
10,03	10,1	+0,7	ÄDTA	Cu^{2+}	75,47	75,7		1:7,5
8,50	8,55	+0,6	H_2S-(photom.)	Mg^{2+}	8,7	8,7	ÄDTA	1:1
8,50	8,55	+0,6		Mg^{2+}	17,3	17,3	ÄDTA	1:2
8,50	8,60	+1,2		Mg^{2+}	34,6	34,4	ÄDTA	1:4
9,7	9,65	—0,5	ÄDTA	Mg^{2+}	96,3	69,3	ÄDTA	1:6
9,7	9,7	± 0	ÄDTA	Mg^{2+}	138,5	138,15	ÄDTA	1:14
9,7	9,65	—0,5	ÄDTA	Mg^{2+}	259,7	258,8	ÄDTA	1:25
9,7	9,56	—0,5	ÄDTA	Mg^{2+}	433,0	435,0	ÄDTA	1:45
9,7	9,7	± 0	ÄDTA	Mg^{2+}	692,5	691,0	ÄDTA	1:70
9,7	9,7	± 0	ÄDTA	Mg^{2+}	1284,0	1279	ÄDTA	1:130
9,7	9,7	± 0	ÄDTA	Mg^{2+}	2140	2140	ÄDTA	1:220
9,7	9,65	—0,5	ÄDTA	Mg^{2+}	3255	3280	ÄDTA	1:335
9,7	9,7	± 0	ÄDTA	Mg^{+2}	4808	4804	ÄDTA	1:500
9,7	9,7[1]	± 0	ÄDTA	Ba^{2+}	9,0			1:1
9,7	9,7	± 0	ÄDTA	Ba^{2+}	18,0			1:2
9,7	9,7	± 0	ÄDTA	Ba^{2+}	36,0	nicht		1:4
9,7	9,5	—2	ÄDTA	Ba^{2+}	50,0	be-		1:5
9,7	9,5	—2	ÄDTA	Ba^{2+}	100,0	stimmt		1:10
9,7	9,7	± 0	ÄDTA	Sr^{2+}	10,0			1:1
9,7	9,7	± 0	ÄDTA	$S^{2+}r$	20,0			1:2

[1] In Anwesenheit von Ba^{2+} wird das $PbSO_4$ bei 65° C abgelöst.

Benutzung des lichtelektrischen Universal-Colorimeters (Lange) bei Verwendung des Filters OG 2 und magnetischer Rührung titriert. Bequem ist

die photometrische Bestimmung des Bleis als PbS*). Sie ist natürlich nur bei Abwesenheit störender Schwermetallionen durchführbar, die beträchtliche Überbefunde verursachen würden. Das Fehlen derselben bei vorliegender Arbeitsweise (siehe Tabelle) verweist auf die Sauberkeit des Trennverfahrens.

Zusammenfassung

5—150 mg Blei werden durch Dowex-I-Sulfat im Säulenverfahren bei Gegenwart von 50% Methanol quantitativ als Sulfat abgeschieden. Dieses wird mit 3%iger Natronlauge aus der Säule gelöst und kann photometrisch als Sulfid oder mit Komplexon volumetrisch bestimmt werden. Es sind Trennungen bis zu den Verhältnissen Pb:Fe:Co:Ni:Cu:Mg:Ba:Sr = 1:2:35:70:10:500:4:2 ausführbar.

Literatur

[1a] FLASCHKA, H.: Mikrochim. Acta (Wien) **39**, 315 (1952); vgl. diese Z. **138**, 272 (1953). — [1b] FLASCHKA, H., u. F. HUDITZ: diese Z. **137**, 172 (1952/53). — [2a] PYRIKI, C.: diese Z. **64**, 325 (1924). — [2b] RANDALL, M., u. M. N. SARQUIS: Ind. Engng. Chem., anal. Edit. **7**, 2 (1935); vgl. diese Z. **108**, 45 (1937). — [3] ZIEGLER, M.: Angew. Chem. **71**, 522 (1959).

Dr. M. ZIEGLER, Anorganisch-Chemisches Institut der Universität, Göttingen, Hospitalstr. 8—10

Aus dem Anorganisch-Chemischen Institut der Universität Göttingen

Die Fällung der Übergangsmetall-Ionen mit Metall- und Halbmetallsulfiden

Die Trennung des Kupfers von Blei mit Cadmiumsulfid

Von
MAX ZIEGLER

(Eingegangen am 25. November 1960)

Die Abscheidung von Übergangsmetall-Ionen der sauren H_2S-Gruppe mit Sulfiden von Metallen oder Halbmetallen dieser Gruppe unter bestimmten p_H-Bedingungen ist insbesondere dann von Interesse, wenn hierdurch infolge der unterschiedlichen Löslichkeiten der einzelnen Sulfide Trennungen erzielt werden können.

Cadmiumsulfid, das unter den Sulfiden der H_2S-Gruppe die größte Löslichkeit aufweist und in schwach mineralsaurer Lösung keine Zersetzung unter H_2S-Entwicklung erfährt, eignet sich zur Abscheidung

* Die photometrische Bestimmung wurde mit dem Spektralphotometer PMQ II der Fa. Carl Zeiss durchgeführt.

von Kupfer, Wismut, Silber*, Quecksilber, Gold und Palladium, während Blei und Thallium nicht als Sulfide gefällt werden. Platin(IV)-salz wird in der Siedehitze gefällt.

Hierdurch ist eine Reihe von Trennmöglichkeiten gegeben, die bis zu ziemlich hohen Verhältnissen Übergangsmetall:Blei störungsfrei durchführbar sind**.

Thalliumsulfid fällt die Sulfide der H_2S-Gruppe, auch Pb^{2+}-Ionen, jedoch nicht Cd^{2+}-Ionen in der Kälte.

Bleisulfid scheidet in der Kälte Silber aus seinen Salzlösungen quantitativ ab, jedoch nicht Cu^{2+}-Ionen. Letztere werden in der Siedehitze quantitativ gefällt**.

Arsentrisulfid, das durch H_2S-Fällung bereitet ist, scheidet Silber und Wismut quantitativ ab, jedoch nicht Cu^{2+}, Pb^{2+}, Cd^{2+}. Aus dem Sulfidgemisch kann As_2S_3 durch Glühen entfernt werden**.

Kupfer(II)-sulfid fällt die Ionen Au^{3+}, Bi^{3+}, Pd^{2+}, Hg^{2+} und Ag^{+} in der Kälte quantitativ, nicht aber Pb^{2+} und Cd^{2+}.

Die summarische Umsetzung $3\,CuS + 2\,Bi^{3+} \rightarrow Bi_2S_3 + 3\,Cu^{2+}$ läßt eine indirekte Bestimmung der Bi^{3+}-Ionen aus der Menge der freiwerdenden Cu^{2+}-Ionen neben Blei möglich erscheinen**.

Wismutsulfid fällt in der Kälte Ag^{+}-Ionen quantitativ, dagegen nicht Cu^{2+}-Ionen.

Gefälltes oder käufliches *Silbersulfid* kann zur quantitativen Abscheidung von Gold aus salzsaurer Lösung dienen, während Bi^{3+}, Cu^{2+} oder Pt^{4+} nicht gefällt werden***. Hierbei werden die gebildeten Ag-Ionen als AgCl gefällt.

Verschiedene, oben als Fällungsmittel genannte Sulfide können indirekt dargestellt werden, d.h. aus Metallsulfiden durch Umsetzung mit Metallsalzlösungen, z. B. CuS durch quantitative Umsetzung von CdS mit Kupfer(II)-salzlösung.

Allgemein ist auch infolge der Anreicherung das zu bestimmende Ion, z.B. Pd^{2+} als PdS, in einem Sulfidgemisch (PdS, CdS) durch Röntgenfluorescenz-Analyse zu ermitteln. In der Funken- oder Flammenspektralanalyse kann auf diese Weise die Nachweis- oder Bestimmungsempfindlichkeit erhöht werden, sofern die Sulfidgemische (z. B. CuS, CdS) zur Cu-Bestimmung direkt abgefunkt oder nach erfolgter Auflösung in die Flamme gebracht werden***.

Nach den oben dargelegten Fällungsreaktionen ist es nicht möglich, ohne weiteres gemäß der Reaktion von auf Papier fixiertem CdS aus dessen Dunkelfärbung Schlüsse auf die Anwesenheit von Cu^{2+}-Ionen zu ziehen[1], da die Dunkelfärbung z.B. auch durch Bi^{3+}, Ag^{+}, Au^{3+} oder Pd^{2+} hervorgerufen werden kann.

* Auch suspendiertes oder kolloidales AgCl wird quantitativ zu Ag_2S umgesetzt.

** Über die verschiedenen Trennungen wird fortlaufend berichtet.

*** Hierüber wird später berichtet.

Tabelle

Kupfer gegeben mg	Kupfer gefunden mg	Kupfer Fehler %	Reagens	Begleition	Begleition gegeben mg	Begleition gefunden mg	Begleition Reagens	Verhältnis Cu : Fremdion
25,5	25,5	± 0		Pb^{2+}	55,9	55,9	ÄDTA	1:2
25.5	25,5	± 0		Pb^{2+}	55,9	55,9	ÄDTA	1:2
17,2	17,0	− 1		Pb^{2+}	55,9	55,9	ÄDTA	1:3
17,2	17,3	+ 0,5		Pb^{2+}	55,9	55,9	ÄDTA	1:3
17,2	17,0	− 1		Pb^{2+}	83,8	83,8	ÄDTA	1:5
17,2	17,0	− 1		Pb^{2+}	111,8	111,3	ÄDTA	1:7
17,2	17,3	+ 0,5		Pb^{2+}	167,7	167,0	ÄDTA	1:10
19,4	19,5	+ 0,5		Pb^{2+}	278,0	280,0	ÄDTA	1:15
19,4	19,5	+ 0,5		Pb^{2+}	978,5	982	ÄDTA	1:50
9,6	9,6	± 0		Pb^{2+}	978,5	979	ÄDTA	1:100
9,6	9,65	± 0		Pb^{2+}	978,5	981	ÄDTA	1:100
9,6	9,6	± 0		Pb^{2+}	1955	1960	ÄDTA	1:200
9,6	9,6	± 0		Pb^{2+}	1955	1958	ÄDTA	1:200
9,6	9,65	+ 0,5	Aminoessig-	Pb^{2+}	2545		ÄDTA	1:250
12,4	12,2	− 1,5	säure	Pb^{2+}	5540		ÄDTA	1:500
12,4	12,2	+ 1		Pb^{2+}	5540		ÄDTA	1:500
12,4	12,3	− 0,6		Pb^{2+}	9,2 g+		ÄDTA	1:750
8,25	8,20	− 0,5		Pb^{2+}	9,2 g	Übereinstim-	ÄDTA	1:110
8,25	8,25	± 0		Pb^{2+}	9,2 g	mung innerhalb	ÄDTA	1:1100
10,2	10,2	± 0		Pb^{2+}	21,2 g	des Titrierfehlers	ÄDTA	1:2000
10,2	10,3	+ 1		Pb^{2+}	21,2 g		ÄDTA	1:2000
10,2	10,3	+ 1		Pb^{2+}	62,8 g		ÄDTA	1:6000
1,03	1,03	± 0			8,5 g		ÄDTA	1:8000
9,6	9,5	− 1	Violursäure		10,6 g		ÄDTA	1:10000
9,7	9,7	± 0		Pb^{2+}, Fe^{3+}	1,0 g, 25 mg		ÄDTA	1:100:2
9,7	9,7	± 0		Pb^{2+}, Fe^{3+}	1,5 g, 50 mg	nicht bestimmt	ÄDTA	1:150:5
9,7	9,65	− 0,5		Pb^{2+}, Fe^{3+}	1,5 g, 100 mg		ÄDTA	1:150:10

Tabelle (Fortsetzung)

9,7	9,7	± 0	Pb^{2+}, Fe^{3+}	1,5 g, 200 mg			1:150:20
9,7	9,8	+ 1	Pb^{2+}, Ni^{2+}	1500, 90			1:150:10
9,7	9,7	± 0	Pb^{2+}, Ni^{2+}	1500, 100	nicht bestimmt	Pb-Sorption und Titration mit ÄDTA*	1:150:10
9,7	9,7	± 0	Pb^{2+}, Ni^{2+}	1500, 970			1:150:100
9,7	9,65	± 0,5	Pb^{2+}, Ni^{2+}	1487, 1800	1500, 1800		1:150:200
9,7	9,7	± 0	Pb^{2+}, Ni^{2+}	805, 3581	800, 3590		1:85:350
9,7	9,7	± 0	Pb^{2+}, Ni^{2+}	805, 10030	810, 10050		1:85:1000
9,7	9,7	± 0	Pb^{2+}, Co^{2+}	1500, 100	nicht bestimmt	Pb-Sorbtion und Titration mit ÄDTA*	1:150:10
9,7	9,7	± 0	Pb^{2+}, Co^{2+}	1500, 1160	1540, 1150		1:150:100
9,7	9,65	± 0,5	Pb^{2+}, Co^{2+}	1540, 1550	1540, 1548		1:150:150
9,7	9,65	− 0,5	Pb^{2+}, Co^{2+}	1540, 3930	1535, 3940		1:150:350

* Die Trennung Pb/Ni wurde mit Dowex-1-Sulfat durchgeführt, siehe [5].

Die Fällungsbedingungen des Kupfersulfids. Zur Abscheidung des Kupfers als CuS eignet sich frisch gefälltes, pastenförmiges, wie auch gealtertes, trockenes gelbes oder orangefarbiges Cadmiumsulfid*. Es werden neben Cu^{2+} auch Bi^{3+} und Ag^{+}-Ionen quantitativ als Sulfide gefällt. Zur Fällung der beiden letztgenannten Ionen bedient man sich zweckmäßig einer speziellen Methodik, bei der das CdS im Gemisch mit Cellulose benutzt wird**. Das verwendete Cadmiumsulfid der Firma Riedel de Haën wird vor der Benutzung mit warmem Wasser gewaschen, um geringe Mengen Sulfat, die das Blei abscheiden würden, zu entfernen.

Aus neutraler Lösung wird durch dieses CdS kein Blei als Sulfid abgeschieden, aber bei Gegenwart von Cu^{2+}-Ionen wird eine geringe Menge Blei mitgefällt. Dies trifft jedoch nicht zu, wenn die Probelösung 1% Salpetersäure enthält.

Arbeitsvorschrift. Die Probelösung (etwa 100 ml), die Kupfer und Blei als Nitrate, sowie 1% freie Salpetersäure enthält, wird nach Zugabe von etwa 800 mg Cadmiumsulfid etwa 15 min lang kräftig gerührt (Magnetrührer). Man filtriert das Sulfidgemisch ab (Glasfrittentiegel Schott u. Gen. 1 G 4), wäscht den Niederschlag mit 10 ml 5%iger Natronlauge und danach mit Wasser. Den Tiegel mit den gewaschenen Sulfiden stellt man nun in ein Becherglas (etwa 150 ml Inhalt), das 10—20 ml Wasser enthält, und gibt in den Tiegel 2—4 ml konz. Salpetersäure. Beim Erwärmen des Becherglases lösen sich die Sulfide rasch, so daß schließlich heller Schwefel im Tiegel zurückbleibt.

* Präparate Nr. 11723 und 11724 der Fa. Riedel de Haën.

** Hierüber wird später berichtet.

Nach dem Auswaschen des Tiegels füllt man die Cu^{2+}-haltige Lösung auf ein bekanntes Volumen (50 ml) auf. Die Bestimmung kann photometrisch erfolgen, wenn sie als Kupfer(II)-aminoacetat vorgenommen wird. In diesem Falle fügt man vor dem Auffüllen die erforderlichen Reagentien zu[3] und mißt die Farbintensität bei 537 nm. Hierbei können Kupfermengen zwischen 3 und 30 mg bestimmt werden. Mengen von 0,3—3 mg Cu^{2+} können mit Violursäure photometrisch bestimmt werden[4]. In diesem Falle erfolgt die photometrische Messung bei 415 nm. Im Filtrat der CdS-Fällung kann das Blei mit ÄDTA, das Kobalt photometrisch als Rhodanid[2] oder das Eisen als Fe_2O_3 bestimmt werden.

Die Spezifität der Trennung. Wie aus der Tabelle (S. 6) hervorgeht, ist das Verfahren unter Anwendung der photometrischen Bestimmung mit Violursäure bis zum Verhältnis Cu:Pb = 1:8000 (1:10000) durchführbar. Gleichzeitig können Trennungen Cu/Co bis zum Verhältnis 1:350, Cu/Ni = 1:1000 und Cu/Fe^{3+} = 1:20 erzielt werden.

Die Trennungen Pb/Ni, Co und Pb/Fe im Filtrat der CdS-Fällung werden mit Dowex-(I)-sulfat durchgeführt, wobei das Blei quantitativ als $PbSO_4$ abgeschieden[5], mit Natronlauge eluiert und mit ÄDTA-Lösung titriert wird.

Zusammenfassung

Kupfer(II)-salze können im Batch-Verfahren mit käuflichem Cadmiumsulfid in kurzer Zeit quantitativ aus Verdünnungen bis 1:100000 als Kupfersulfid abgeschieden und auf diese Weise von Bleisalzen bis zum Verhältnis Cu:Pb = 1:8000 getrennt werden. Die Bestimmung des Kupfers kann nach dem Lösen des Gemisches CdS/CuS auf photometrischem Wege, z.B. mit Aminoessigsäure oder Violursäure, erfolgen. Im gleichen Arbeitsgang werden Trennungen $Cu^{2+}:Fe^{3+}:Co^{2+}:Ni^{2+}$ = 1:20:350:1000 erzielt.

Literatur

[1] Clarke, B. L., u. H. W. Hermance: Ind. Engng. Chem., anal. Edit. **10**, 591 (1938). — [2] Juza, R., u. R. Langheim: Z. angew. Chem. **50**, 255 (1937); vgl. diese Z. **118**, 214 (1939/40). — [3] Ziegler, M.: diese Z. **163**, 197 (1958). — [4] Ziegler, M.: diese Z. **164**, 387 (1958). — [5] Ziegler, M.: diese Z. **180**, 1 (1961).

Dr. M. Ziegler, Anorganisch-Chemisches Institut der Universität, Göttingen, Hospitalstr. 8—10

Aus dem Institut für Anorganische Chemie der Technischen Hochschule für Chemie Leuna-Merseburg

Die Bedeutung des R_M-Wertes für die Papierchromatographie der Ammoniakderivate der Schwefelsäure

Von
GOTTFRIED KEMPE

Mit 1 Textabbildung

(Eingegangen am 2. Dezember 1960)

In ihren Arbeiten haben MARTIN[4], BATE-SMITH u. WESTALL[1], REICHL[5] sowie SCHAUER u. BULIRSCH[6] Möglichkeiten aufgezeigt, Beziehungen zwischen dem R_f-Wert und der Molekülstruktur herzustellen. Sie gehen dabei von der Überlegung aus, daß für Verteilungsprozesse im Gleichgewichtszustand die Änderung des chemischen Potentials gleich Null ist, und daß die maximale Arbeit A für die Überführung eines Mols der Verbindung von der einen Phase in die andere sich näherungsweise additiv aus Anteilen für die einzelnen Gruppen des Moleküls zusammensetzt.

Dabei spielt der von BATE-SMITH u. WESTALL[1] eingeführte R_M-Wert eine bedeutende Rolle, der mit der maximalen Arbeit in folgendem Zusammenhang steht:

$$A = kR_M - kP.$$

Der R_M-Wert setzt sich genau wie die maximale Arbeit additiv aus sogenannten Gruppenkonstanten zusammen,

$$R_M = mG_M + nG_N + \ldots Z,$$

wobei die Zahlen m, n usw. die Häufigkeiten der Gruppen M, N usw. im Molekül angeben. Die Grundkonstante Z beinhaltet die Papierkonstante P sowie die Konstante für den verbleibenden Molekülrest nach Abzug der einzelnen Gruppen. Zwischen dem R_M- und R_f-Wert besteht nach BATE-SMITH u. WESTALL[1] die Beziehung

$$R_M = \log\left(\frac{1}{R_f} - 1\right).$$

Im folgenden soll jedoch der von REICHL[5] definierte R_M-Wert verwendet werden, der aus dem obigen durch Multiplikation mit -1 hervorgeht, wodurch die Diskrepanz beseitigt wird, daß große R_f-Werte negativen R_M-Werten entsprechen und umgekehrt:

$$R_M = \log\left(\frac{R_f}{1-R_f}\right).$$

Anwendung auf die Ammoniakderivate der Schwefelsäure

Die teilweise erfolgreiche Anwendung des R_M-Wertes zur Berechnung von R_f-Werten aus der Molekülstruktur bei homologen Reihen organischer Verbindungen durch obengenannte Autoren war Anlaß dazu, auch für die Ammoniakderivate der Schwefelsäure derartige Untersuchungen durchzuführen.

Diese Verbindungen lassen sich auf Schl. & Sch.-Papier Nr. 2043a mit einem Fließmittel der Zusammensetzung Dioxan 68,5 ml, Wasser 31,4 ml, konzentrierte NH_3-Lösung 0,1 ml, nach der aufsteigenden Methode gut trennen.

Über die Entwicklung der Chromatogramme wurde bereits an anderer Stelle[2] berichtet.

Die als Ammoniumsalze aufgetragenen Substanzen haben bei 20° C und einer Laufzeit von etwa 16 Std folgende R_f-Werte:

Sulfat	H_2SO_4	0,18
Trisulfimid	$(HNSO_2)_3$	0,19
Sulfamiddisulfonat	$SO_2(NH-SO_3H)_2$	0,29
Sulfamidmonosulfonat	$H_2N-SO_2-NH-SO_3H$	0,39
Imidodisulfonat	$HN(SO_3H)_2$	0,54
Amidosulfonat	H_2N-SO_3H	0,66
Imidodisulfamid	$HN(SO_2-NH_2)_2$	0,78
Sulfamid	$SO_2(NH_2)_2$	0,91.

Diese Schwefel(VI)-Stickstoffverbindungen kann man mit Ausnahme des ringförmigen Trisulfimids als Glieder dreier homologer Reihen auffassen, von denen jeweils die ersten beiden Vertreter bekannt sind:

A. Reihe der Diamide $H(HN-SO_2)_nNH_2$
$n = 1$ Sulfamid; $n = 2$ Imidodisulfamid.

B. Reihe der Amido-Monosulfonsäuren $H(HN-SO_2)_nOH$
$n = 1$ Amidosulfonsäure; $n = 2$ Sulfamidmonosulfonsäure.

C. Reihe der Disulfonsäuren $HO_3S(HN-SO_2)_nOH$
$n = 1$ Imidodisulfonsäure; $n = 2$ Sulfamiddisulfonsäure.

Diese Reihen unterscheiden sich voneinander lediglich durch die Gruppen, mit denen die $-HN-SO_2$-Ketten abgesättigt sind. Es sind dies die Bestandteile des Ammoniaks (*A*), das Wassers (*B*) und der Schwefelsäure (*C*). Jedes Glied der homologen Reihe unterscheidet sich von dem vorangehenden durch die $-HN-SO_2$-Gruppe.

Das chromatographische Verhalten der hier betrachteten Verbindungen läßt zunächst folgende qualitative Aussagen zu:

1. In einer homologen Reihe hat die nächsthöhere Verbindung stets einen niedrigeren R_f-Wert als die vorhergehende.

2. Einander entsprechende Glieder (gleiches n) der drei homologen Reihen wandern stets so, daß das Diamid den höchsten, die Disulfonsäure den niedrigsten R_f-Wert hat, während die Monosulfonsäure

zwischen beiden liegt. Das steht damit in Einklang, daß der Sulfonsäurerest hydrophiler ist als die NH_2-Gruppe. Je mehr Sulfonsäuregruppen eine Verbindung enthält, um so mehr tendiert sie zur stationären wäßrigen Phase, um so kleiner ist ihr R_f-Wert.

Welche quantitativen Beziehungen bestehen zwischen der chemischen Konstitution und den R_f-Werten der Ammoniakderivate der Schwefel-

Tabelle 1. *Die Gruppenkonstante ΔR_M für $-SO_2-NH-$ als Differenz der R_M-Werte aufeinanderfolgender Glieder homologer Reihen*

Verbindung	R_f	R_M	ΔR_M (—NH—SO_2—)
Sulfamid	0,91	+ 1,02	— 0,47
Imidodisulfamid	0,78	+ 0,55	
Amidosulfonat	0,66	+ 0,29	— 0,48
Sulfamidmonosulfonat	0,39	— 0,19	
Imidodisulfonat	0,54	+ 0,07	— 0,46
Sulfamiddisulfonat	0,29	— 0,39	

säure? Wie aus Tab. 1 hervorgeht, unterscheiden sich die R_M-Werte aufeinanderfolgender Glieder der drei homologen Reihen um den gleichen Betrag.

Dieses ΔR_M von $-0{,}47$ muß als Konstante G für die Sulfimidogruppe $-HN-SO_2-$ angesehen werden. Da sich die Glieder aller drei Reihen durch diese Gruppe voneinander unterscheiden, ist es möglich, von einer beliebigen Verbindung ausgehend, die R_M- und damit die R_f-Werte aller anderen Verbindungen der betreffenden Reihe zu bestimmen.

Eine vollständige Berechnung der R_f-Werte aus den Molekülbausteinen ist jedoch nicht möglich, da für die Konstanten der vier Gruppen $-OH$, $-H$, $-NH_2$ und $-SO_3H$ (die zusammen mit der $-NH-SO_2-$ Gruppe die einzelnen Moleküle aufbauen) sowie für die unbekannte Grundkonstante Z nur vier unabhängige Gleichungen aufgestellt werden können.

Es ist jedoch möglich, gewissermaßen Differenzbeträge ΔR_M der einzelnen Gruppenkonstanten zu ermitteln, und somit Beziehungen zwischen entsprechenden Gliedern verschiedener homologer Reihen herzustellen.

So setzen sich z.B. die R_M-Werte der drei Verbindungen Sulfamid, Amido- und Imidodisulfonsäure aus folgenden Beträgen zusammen:

Sulfamid: $R_M(A) = G(-NH-SO_2-) + G(-H) + G(-NH_2) + Z$
Amidosulfonsäure: $R_M(B) = G(-NH-SO_2-) + G(-H) + G(-OH) + Z$
Imidodisulfonsäure: $R_M(C) = G(-NH-SO_2-) + G(-SO_3H) + G(-OH) + Z.$

Durch Subtraktion ergibt sich:

$$R_M(AB) = R_M(A) - R_M(B) = G(-NH_2) - G(-OH)$$
$$R_M(BC) = R_M(B) - R_M(C) = G(-H) - G(-SO_3H).$$

Diese Differenzbeträge müssen addiert bzw. subtrahiert werden, um von einer beliebigen Schwefel(VI)-Stickstoffverbindung ausgehend die R_M-Werte der entsprechenden Verbindungen der beiden anderen homologen Reihen zu erhalten.

Im einzelnen gelten dafür folgende Zahlenwerte:

1. Kommt in einer homologen Reihe das Glied $-NH-SO_2-$hinzu, so ändert sich der R_M-Wert um $-0{,}47$.

2. Entsprechende Glieder (gleiches n) der homologen Reihen A und B unterscheiden sich durch den Ersatz der OH-Gruppe durch die NH_2-Gruppe. Diesem Unterschied entspricht ein ΔR_M von 0,74.

$$\text{Ersatz von } -NH_2 \text{ durch } -OH = -0{,}74$$
$$\text{Ersatz von } -OH \text{ durch } -NH_2 = +0{,}74\,.$$

3. Entsprechende Glieder (gleiches n) der homologen Reihen B und C unterscheiden sich durch den Ersatz des H-Atoms durch die SO_3H-Gruppe. Das kommt in einem ΔR_M von 0,21 zum Ausdruck.

$$\text{Ersatz von } -H \text{ durch } -SO_3H = -0{,}21$$
$$\text{Ersatz von } -SO_3H \text{ durch } -H = +0{,}21\,.$$

Die fehlende Möglichkeit der Bestimmung der Grundkonstanten zwingt jedoch dazu, bei der Ermittlung der R_M-Werte von einer feststehenden Bezugsgröße auszugehen, als welche zweckmäßigerweise der R_M-Wert der Amidosulfonsäure dient, da diese Verbindung am leichtesten zugänglich ist.

In Tab. 2 sind die auf zehn Chromatogrammen gemessenen R_f-Werte mit dem nach dem hier dargelegten Prinzip berechneten verglichen.

Die Berechnung der R_f-Werte hat insofern Bedeutung, als dadurch auf das Mitlaufen von Testsubstanzen (außer Amidosulfonsäure) verzichtet werden kann, die zum Teil sehr schwer zugänglich sind. Es ist darüber hinaus möglich, in einem Substanzgemisch bisher noch unbekannte Substanzen zu identifizieren. Doch hat diese Methode, wie im folgenden gezeigt werden soll, ihre Grenzen.

Abb. 1 zeigt in graphischer Darstellung einmal die berechneten P_K-Werte* der ersten vier bis sechs Glieder jeder der drei homologen Reihen, zum anderen die P_K-Werte, die auf dem Chromatogramm eines Reaktionsproduktes unbekannter Zusammensetzung gemessen wurden.

Aus der Abbildung geht hervor, daß durch die Überlagerung der drei homologen Reihen die höherkondensierten Ammoniakderivate der

* In dieser Darstellung wurden die P_K-Werte benutzt, die sich erfahrungsgemäß als besser reproduzierbar erwiesen. Mit den R_f-Werten stehen sie in folgendem Zusammenhang:

$$P_K = \frac{R_f \text{ der Verbindung} \cdot 100}{R_f \text{ der Amidosulfonsäure}}\,.$$

Tabelle 2. *Differenzen zwischen den gemessenen und berechneten R_f-Werten aus zehn Versuchen*
($\Delta R_f = R_{f_{ber.}} - R_{f_{gem.}}$)

NH_2-SO_3H	$SO_4(NH_2)_2$			$HN(SO_3-NH_2)_2$			$H_2N-SO_2-NH-SO_3H$			$HN(SO_3H)_2$			$SO_2(NH-SO_3H)_2$		
gem.	ber.	ΔR_f	gem.	ber.	ΔR_f	gem.	ber.	ΔR_f	gem.	ber.	ΔR_f	gem.	ber.	ΔR_f
0,67	0,92	+ 0,01	0,79	0,79	0,00	—	0,41	—	0,56	0,56	0,00	0,29	0,30	+ 0,01
0,65	0,90	+ 0,01	0,76	0,77	+ 0,01	—	0,39	—	0,54	0,54	0,00	0,29	0,28	— 0,01
0 68	0,92	— 0,01	0,80	0,80	0,00	0,40	0,42	+ 0,02	0,55	0,57	+ 0,02	0,31	0,31	0,00
0,69	0,93	0,00	0,80	0,81	+ 0,01	—	0,43	—	0,56	0,58	+ 0,02	0,30	0,32	+ 0,02
0,72	0,93	0,00	0,82	0,82	0,00	0,41	0,46	+ 0,05	0,59	0,61	+ 0,02	0,31	0,35	+ 0,04
0,64	0,91	+ 0,01	0,75	0,77	+ 0,02	0,38	0,37	— 0,01	0,52	0,52	0,00	0,27	0,27	0,00
0,68	0,91	0,00	0,78	0,80	+ 0,02	0,42	0,42	0,00	0,55	0,57	+ 0,02	0,30	0,31	+ 0,01
0,66	0,92	+ 0,01	0,78	0,78	0,00	0,39	0,40	+ 0,01	0,55	0,55	0,00	0,29	0,28	— 0,01
0,69	0,91	+ 0,01	0,80	0,81	+ 0,01	0,41	0,43	+ + 0,02	0,56	0,58	+ 0,02	0,31	0,32	+ 0,01
0,64	0,93	0,00	0,77	0,77	0,00	0,42	0,37	— 0,05	0,55	0,52	— 0,03	0,27	0,27	0,00
	0,91													

Schwefelsäure im untersten Teil des Chromatogramms so stark zusammengedrängt werden, daß oft eine Trennung in einzelne Flecke

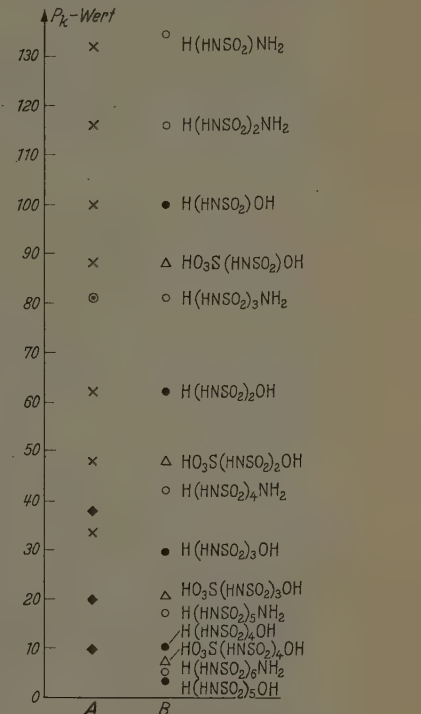


Abb. 1. Berechnete und gefundene P_K-Werte der Schwefel(VI)-Stickstoffverbindungen. *A* Gemessene P_K-Werte: × bekannte Verbindungen; ◆ unbekannte Verbindungen; ⊙ Diimidodisulfamid. *B* Berechnete P_K-Werte: ○ Diamide; ● Monosulfonsäuren; △ Disulfonsäuren

nicht mehr erfolgt. Aber selbst, wenn das noch der Fall ist, bleibt die Schwierigkeit der Identifizierung, die nicht mehr ohne weiteres an Hand der R_f-Werte erfolgen kann, wie aus dem Diagramm

ersichtlich ist. Ein Erfolg ist jedoch darin zu sehen, daß eine bisher unbekannte Verbindung in den Umsetzungsprodukten von SO_2Cl_2 bzw. $S_2O_5Cl_2$ mit NH_3, worüber schon an anderer Stelle berichtet wurde[3], mit großer Wahrscheinlichkeit an Hand ihres berechneten R_f-Wertes identifiziert werden konnte. Es handelt sich dabei um das Diimidodisulfamid, $SO_2(NH—SO_2—NH_2)_2$, das nächsthöhere Homologe des Imidodisulfamids. Diese Substanz ist auf Grund des angenommenen Reaktionsverlaufes in beiden Umsetzungsprodukten in nennenswertem Maße zu erwarten. Der Substanzfleck lag direkt unter dem des Imidodisulfonats (siehe auch Abb. 1), die Abweichungen der gefundenen R_f-Werte vom berechneten Wert betrugen maximal 0,01. Da diese Verbindung bisher noch nicht dargestellt bzw. isoliert werden konnte, muß der Beweis für die Identität noch erbracht werden.

Es sei jedoch anschließend noch darauf hingewiesen, daß eine Berechnung der R_f-Werte für die Ammoniakderivate der Schwefelsäure nicht für jedes beliebige Fließmittel möglich ist, da die R_f-Werte einiger Verbindungen stark vom NH_3-Gehalt der Elutionsphase abhängig sind, andere dagegen nicht. Der Grund hierfür muß darin gesehen werden, daß der chemische Charakter der einzelnen Molekülgruppen, beispielsweise der NH-Gruppe, in den hier betrachteten Verbindungen doch unterschiedlich ist.

Zusammenfassung

Vom R_f-Wert der Amidosulfonsäure ausgehend ist es möglich, die R_f-Werte aller anderen kettenförmig kondensierten Ammoniakderivate der Schwefelsäure zu berechnen. Im Falle des Diimidodisulfamids konnte eine Identifizierung der Substanz mit Hilfe des berechneten R_f-Wertes mit großer Wahrscheinlichkeit erfolgen, bei längeren Ketten wird dieses Verfahren jedoch infolge der starken Anhäufung von Verbindungen im unteren Teil des Chromatogramms nahezu unmöglich gemacht.

Literatur

[1] Bate-Smith, E. C., u. R. G. Westall: Biochim. biophysica Acta (Amsterdam) **4**, 427 (1950). — [2] Lehmann, H.-A., u. G. Kempe: Chem. Techn. **9**, 719 (1957); vgl. diese Z. **163**, 436 (1958). — [3] Lehmann, H.-A., u. G. Kempe: Z. anorg. allg. Chem., im Druck. — [4] Martin, A. J. P.: Biochem. Soc. Symposia **3**, 4 (1948). — [5] Reichl, E. R.: Mh. Chem. **86**, 69 (1955). — [6] Schauer, H. K., u. R. Bulirsch: Z. Naturforsch. **10b**, 638 (1955).

Dr. Gottfried Kempe, Technische Hochschule für Chemie Leuna-Merseburg, Merseburg, Geusaer Straße

Aus dem Institut für Medizin und Biologie der Deutschen Akademie der Wissenschaften zu Berlin (Präsident: Prof. Dr. Dr. h. c. W. Friedrich), Arbeitsbereich Angewandte Isotopenforschung, Berlin-Buch

Papierchromatographischer Nachweis einiger symmetrischer und asymmetrischer Alkylbleiverbindungen

Von

Heinz Schäfer

(Eingegangen am 14. Dezember 1960)

Im Rahmen anderer Untersuchungen haben wir uns kurz mit der Aufgabe befaßt, einige niedere symmetrische und asymmetrische Bleitetraalkyle nebeneinander nachzuweisen. Wegen des hohen Dampfdruckes dieser Verbindungen erschienen sie in ihrer unveränderten Form für Trennungen im Mikromaßstab wenig geeignet. Diese Aufgabe läßt sich wahrscheinlich nur unter Zuhilfenahme der Gaschromatographie lösen[1]. Die Tetraalkylplumbane mußten also zunächst in weniger flüchtige Derivate übergeführt werden, nach einer Methode, welche die nachzuweisende(n) Alkylgruppe(n) unverändert läßt. Hierfür bot sich die bereits von Grüttner u. Krause[6] untersuchte Chlor- bzw. Bromsubstitution einer Alkylgruppe an. Diese Autoren stellten fest, daß bei Einwirkung von Halogen auf unsymmetrische Bleitetraalkyle zuerst stets die leichteste Alkylgruppe substituiert wird. Derartige Trialkylbleihalogenide mit drei gleichen Alkylgruppen sind auch bereits zum polarographischen[5] und papierchromatographischen[2] Nachweis herangezogen worden. Wegen des geringen Einflusses der Alkylgruppen auf die Lage des Halbstufenpotentials erschien jedoch der Versuch, unser Problem polarographisch zu lösen, von vornherein wenig aussichtsreich. Dagegen bietet die Papierchromatographie mehr Variationsmöglichkeiten. Das von Barbieri u. Mitarb.[2] verwendete Lösungsmittel Butanol-Salzsäure liefert jedoch für $(CH_3)_3PbCl$ und $(C_2H_5)_3PbCl$ mit 0,97 und 0,98 praktisch identische R_f-Werte und ist somit für Trennungen von beispielsweise $(CH_3)_3PbCl$ und $(CH_3)_2C_2H_5PbCl$ ungeeignet. Dem Charakter der nachzuweisenden Verbindungen entsprechend muß die mobile Phase polare neben unpolaren Komponenten enthalten, wie etwa das Lösungsmittel, welches Rappe u. Hellström[7] verwendeten, um halogenierte Fettsäuren zu trennen: ein Benzol-Cyclohexan-Essigsäuregemisch.

Experimentelles

Lösungsmittel I. 6 Volumenteile Benzol und 3 Teile Cyclohexan wurden vermischt und mit Wasser kräftig geschüttelt. Die organische Phase wurde durch ein mit Benzol befeuchtetes Papier filtriert und anschließend mit 1 Volumenteil Eisessig vermischt.

Lösungsmittel II. Cyclohexan wurde mit Wasser gesättigt und ohne weitere Zusätze verwendet.

Bei allen Versuchen war der Boden der Chromatographierkammer mit Wasser bedeckt. Bei aufsteigender Entwicklung der Chromatogramme empfahl es sich, zur schnellen und sicheren Erzeugung einer gleichmäßigen Kammeratmosphäre auch im oberen Teil des Gefäßes noch einen Behälter mit dem Lösungsmittel anzubringen. Bei absteigender Entwicklung wurden im allgemeinen schlechtere Chromatogramme erhalten als bei aufsteigender, weshalb ausschließlich die nach dieser Methode erhaltenen R_f-Werte mitgeteilt werden.

Als Chromatographierpapier diente Schl. & Sch. 2043b; 0,005 ml R_3PbX-Lösung mit $\sim 20\,\mu g$ Pb kamen jeweils zur Anwendung. Die Chromatogramme wurden bis zur Frontlänge von 23—25 cm entwickelt. Nach dem Trocknen wurden sie 10 min lang mit UV-Licht bestrahlt und die Flecke durch Besprühen mit $(NH_4)_2S$-Lösung sichtbar gemacht. Diese Methode ist wesentlich einfacher und schneller als die von BARBIERI u. a.[2] angegebene, und der Nachweis der ursprünglichen Organobleiverbindungen ist ebenso empfindlich wie der anorganischer Bleiionen. Die Flecke waren im allgemeinen oval.

Als Ausgangssubstanzen dienten Trialkylbleichloride und Trialkylbleibromide, die in Essigester aufgelöst waren. Beide Verbindungsklassen lassen sich in praktisch 100%iger Ausbeute herstellen, wenn man mit Brom- bzw. Chlorlösungen in Äther, Chloroform oder Essigester bei $-60°$ C halogeniert[6]. Bei im allgemeinen bekannter Ausgangsmenge an Bleitetraalkylgemisch läßt sich die Umsetzung mit Halogenlösung weitgehend stöchiometrisch durchführen, wobei die Möglichkeit der Dialkylbleidichloridbildung, die bei Halogenüberschuß oberhalb $-40°$ C langsam eintritt, stark verringert wird. Trotzdem gebildete geringe Mengen sind in den verwendeten organischen Lösungsmitteln fast unlöslich. Während bei der Halogenierung von $(CH_3)_3C_2H_5Pb$ mit Halogen $(CH_3)_3PbX$ neben $(CH_3)_2C_2H_5PbX$ nicht beobachtet wurde, traten bei der $(C_2H_5)_3C_3H_7Pb$-Halogenierung neben $(C_2H_5)_2C_3H_7PbX$ stets auch geringe Mengen $(C_2H_5)_3PbX$ auf. Offenbar nehmen die Unterschiede in der Reaktionsfähigkeit der einzelnen Alkylgruppen in der Plumbanreihe mit wachsender C-Zahl ab. Diese Beobachtung steht im Widerspruch zu den Untersuchungen von GRÜTTNER u. KRAUSE[6], die nie ein Versagen der Regel beobachtet haben, daß Alkylgruppen in der Reihenfolge ihrer C-Zahl, bei C_1 beginnend, aus Alkylbleiverbindungen abgespalten werden.

Stellt man die Alkylbleichloride durch Einleiten von HCl-Gas in die ätherische oder Hexanlösung der Tetraalkylverbindung her, sinken die Ausbeuten auf 60 bis 80% ab und überdies wird die Gefahr der Dihalogenierung etwas größer. Bei Anwendung dieser Methode erfolgte sogar schon bei der $(CH_3)_2C_2H_5PbCl$-Herstellung eine geringfügige $(CH_3)_3$-PbCl-Bildung. Diese Beobachtungen stehen im Einklang mit Hinweisen von BROWNE u. REID[3] sowie CALINGAERT u. Mitarb.[4].

Ergebnisse und Diskussion

Die in den Tab. 1 und 2 angeführten R_f-Werte sind Mittelwerte aus jeweils 5 Einzelwerten.

Die Trialkylbleichloride liefern bessere Chromatogramme als die entsprechenden Bromide. Das gilt insbesondere dann, wenn es sich um die

Trennung der Äthyl- und Äthylpropylbleihalogenide handelt. Aus einer graphischen Darstellung der angegebenen R_f- bzw. R_M-Werte, die der Anzahl an C-Atomen im Molekül proportional sind, lassen sich die R_f-Werte einiger weiterer Verbindungen mit C_2-bzw. C_3-Alkylgruppen entnehmen, die nicht experimentell gemessen wurden.

Die kritische Substanz der beiden angewandten Lösungsmittel ist das Wasser. Die H_2O-Sättigung erfolgte stets bei Zimmertemperatur,

Tabelle 1

Substanz	Lösungsmittel	R_f	R_M	R'_f
$(CH_3)_3PbCl$	I	0,20	0,60	0,25
$(CH_3)_2C_2H_5PbCl$	I	0,38	0,21	0,44
$(C_2H_5)_3PbCl$	I	0,88	−0,87	0,88
$(C_2H_5)_3PbCl$	II	0,42	0,14	0,51
$(C_2H_5)_2C_3H_7PbCl$	II	0,65	−0,27	0,76

Tabelle 2

Substanz	Lösungsmittel	R_f	R_M
$(CH_3)_3PbBr$	I	0,45	0,09
$(CH_3)_2C_2H_5PbBr$	I	0,68	−0,33
$(C_2H_5)_3PbBr$	I	0,96	−1,40
$(C_2H_5)_3PbBr$*	II	0,70	−0,37
$(C_2H_5)_2C_3H_7PbBr$*	II	0,82	−0,66

* Nach der absteigenden Methode entwickelt.

ebenso die Entwicklung der Chromatogramme. Gewisse Schwankungen der H_2O-Konzentration waren nicht zu vermeiden, zumal die Löslichkeitskurve von H_2O in Cyclohexan bzw. Benzol-Cyclohexan in diesem Temperaturbereich sehr steil verläuft. Der Wassermangel macht sich durch ein Ansteigen insbesondere der kleineren R_f-Werte bemerkbar (siehe R'_f-Werte in der Tab. 1). Ein Arbeiten in temperaturkonstanten Räumen und mit entsprechenden Lösungsmitteln ist deshalb von Vorteil. Die Grenze der Leistungsfähigkeit dieser Methode wird bestimmt durch den Verlauf der Halogenierungsreaktion. Eine geringe Menge an Bleialkylhalogenid mit kleinerem R_f-Wert als die Hauptmenge ist deshalb stets kritisch zu beurteilen.

Zusammenfassung

Für den Nachweis einiger niederer symmetrischer und asymmetrischer Alkylbleiverbindungen nebeneinander wurde die Eigenschaft der Alkylgruppen ausgenutzt, mit Halogen bzw. Halogenwasserstoff in der Reihenfolge der C-Zahl — bei C_1 beginnend — zu reagieren. Die entstehenden Trialkylbleihalogenide ließen sich papierchromatographisch mit den Lösungsmitteln Benzol-Cyclohexan-Essigsäure (6:3:1) bzw. Cyclohexan

trennen. Das Cyclohexan bzw. das Benzol-Cyclohexangemisch (vor der Essigsäurezugabe) muß mit Wasser gesättigt sein. Die Chloride eignen sich für die Trennung besser als die Bromide.

Herrn W. Schmidt danke ich für seine wertvolle Hilfe bei der Herstellung der Bleialkyle und ihrer Halogenderivate.

Literatur

[1] Abel, E. W., G. Nickless u. F. H. Pollard: Proc. chem. Soc. (London) **1960**, 288. — [2] Barbieri, R., U. Belluco u. G. Tagliavini: Ann. Chimica **48**, 940 (1958); vgl. diese Z. **169**, 380 (1959). — [3] Browne, O. H., u. E. E. Reid: J. Amer. chem. Soc. **49**, 830 (1927). — [4] Calingaert, G., F. J. Dykstra u. H. Shapiro: J. Amer. chem. Soc. **67**, 190 (1945). — [5] Costa, G.: Ann. Chimica **41**, 207 (1951). — Saikina, M. K.: Chem. Abstr. **51**, 7191. — [6] Grüttner, G., u. E. Krause: Ber. dtsch. chem. Ges. **50**, 202 (1917). — [7] Rappe, C., u. N. Hellström: Arkiv Kemi **13**, 485 (1959); vgl. diese Z. **172**, 435 (1960).

Dr. H. Schäfer, Berlin-Buch, Lindenberger Weg 70

Aus dem Chemischen Institut der Universität Würzburg,
Abteilung für anorganische Chemie

Über das polarographische Verhalten der Heteropolysäuren des Molybdäns

III. Mitteilung*

Zur Polarographie der Molybdatogermaniumsäure

Von
K. Grasshoff und **H. Hahn**

Mit 13 Textabbildungen

(Eingegangen am 16. Dezember 1960)

Germanium bildet analog dem Silicium unter geeigneten Bedingungen eine intensiv gelbgefärbte Heteropolysäure. Die Zusammensetzung der Verbindung, die zuerst von Schwarz u. Giese[10] präparativ dargestellt wurde, ist $H_4(GeMo_{12}O_{40}) \cdot x H_2O$. Die Verbindung kristallisiert zunächst aus ihrer Mutterlauge mit $28\,H_2O$, verwittert aber rasch zu wasserärmeren Produkten. Sie verhält sich wie eine vierbasische Säure und zerfällt in Lösung oberhalb p_H 4 schnell und vollständig in Germanat und Molybdat. Wie die Molybdatokieselsäure ist auch die Molybdatogermaniumsäure ausgezeichnet in Wasser löslich.

In einer Vielzahl von Verfahren wird die gelbe Heteropolysäure oder ihr blaues Reduktionsprodukt zur photometrischen Bestimmung vor

* II. Mitteilung: Grasshoff, K., u. H. Hahn: diese Z. **173**, 198 (1960).

Germanium verwendet. Es handelt sich dabei um Verfahren mit empirisch festgelegten Bedingungen. Die Heteropolysäure wird zumeist vor der Messung durch Extraktion von der Reaktionslösung abgetrennt.

In den vorausgegangenen Arbeiten haben wir über das polarographische Verhalten der Molybdatokieselsäure berichtet[2,3,6]. Diese wird an der Quecksilbertropfelektrode unter der Aufnahme von Wasserstoffionen reduziert. Die Ausbildung der Stufen und das Halbstufenpotential sind stark von der Zusammensetzung und dem p_H des Trägerelektrolyten abhängig. In geeigneten Trägern läßt sich die polarographische Reduktion der Molybdatokieselsäure gut zur Bestimmung sehr kleiner Mengen Silicium verwenden. Die untere Erfassungsgrenze liegt dabei in günstigen Fällen bei 0,05 μg oder $0{,}17 \cdot 10^{-8}$ Mol Si/ml. Die Bildungsparameter der Molybdatokieselsäure wurden mit Hilfe der polarographischen Reduktion genauer untersucht.

Da das chemische Verhalten der Molybdatogermaniumsäure weitgehend dem der Molybdatokieselsäure entspricht, war zu erwarten, daß sich die Molybdatogermaniumsäure ebenfalls polarographisch reduzieren läßt. Es wurden daher die Bedingungen für ihre Bildung und ihre Reduktion an der Quecksilbertropfelektrode und damit auch die Möglichkeiten für eine polarographische Bestimmung sehr kleiner Mengen Germanium näher untersucht.

Apparate und Reagentien

Apparate. Die Untersuchungen wurden mit einem Tintenschreiberpolarographen der Fa. Radiometer, Kopenhagen, Modell PO3, sowie mit einem „single sweep"-Polarographen der Fa. Southern Instruments, Surrey, Modell K1000 ausgeführt. Für die Messungen mit dem Schreiberpolarographen wurde ein verbessertes, mit Schliffen versehenes Elektrolysengefäß verwendet. Bei dem Kathodenstrahlpolarographen wurde das Elektrolysengefäß so verändert, daß eine Kalomelelektrode als Vergleichselektrode dienen konnte.

Die Proben wurden in einem temperaturkonstanten Raum, bzw. in dem Thermostatenstativ der Southern Instruments jeweils 30 min mit Wasserstoff entlüftet. Die Abweichung von der mittleren Temperatur betrug maximal $\pm$ 1° C. Die Messungen wurden mit dem PO3 bei 22° C und bei denen mit dem K1000 bei 25° C ausgeführt. Der Wasserstoff passierte immer zunächst eine Waschflasche mit dem verwendeten Trägerelektrolyten.

Für die p_H-Messungen stand uns ein p_H-Meter der Fa. Philips, Type GM4494/96, zur Verfügung.

Reagentien und Lösungen. Zum Ansetzen der Lösungen wurden p. a. Reagentien der Fa. Merck und bidestilliertes Wasser verwendet, das in einer Quarzapparatur der Fa. Heraeus hergestellt wurde. Das Abmessen der Lösungen geschah in geeichten Meßkolben, Ausblaspipetten und Mikrobüretten der Fa. P. Haack, Wien. Die Lösungen wurden in Polyäthylenflaschen aufbewahrt, um ein Einschleppen von Silicium zu vermeiden.

Die *Molybdatogermaniumsäure* wurde nach einer abgeänderten Vorschrift von Grosscup[4] hergestellt. Dazu wurden 300 mg Germaniummetall (99,9%ig) in einer Achatreibschale sehr fein gepulvert und in einem Platintiegel mit wenig Wasser und portionsweise mit Natriumperoxid versetzt. Es trat langsam Lösung ein.

Nach Stehenlassen über Nacht wurde in einen Erlenmeyer-Kolben übergespült und rasch 7 g Molybdäntrioxid zugefügt. Beim Aufkochen trat vollständige Lösung ein. Das p_H der Lösung betrug nun etwa 5. Mit Schwefelsäure wurde auf etwa p_H 1,5 angesäuert und nach kurzem Erwärmen sowie erneutem Abkühlen in zwei Portionen ausgeäthert. Die Bildung des Ätherates trat nach Zugabe von 10 ml halbkonzentrierter Schwefelsäure ein. Nach der Trennung wurde das Ätherat mit Wasser versetzt und die Prozedur zur Reinigung wiederholt. Dieses Mal wurde jedoch mit Salpetersäure angesäuert. Das Ätherat wurde in einer Kristallisierschale aufgefangen, die Hauptmenge des Äthers nach Zugabe von 3 ml Wasser auf einer Wärmeplatte abgedampft und der Rückstand über Silicagel getrocknet. (Zur Vermeidung einer vorzeitigen Reduktion, kenntlich an einer Grünfärbung des Präparates, mußte peinlich sauber gearbeitet und jeder Zutritt von Staub ausgeschlossen werden.) Die Ausbeute betrug nach dem Trocknen zur Gewichtskonstanz 6 g der freien Säure. Die Analyse ergab folgende Werte: MoO_3 84,9% (theoretisch 85,0%); H_2O 9,75% (theoretisch 9,81%); GeO_2 5,35% (theoretisch 5,15%).

Danach hatte die Verbindung die Zusammensetzung: $H_4(GeMo_{12}O_{40}) \cdot 9H_2O$, MG: 2031.

Citratpufferlösungen wurden nach der Vorschrift von Sörensen hergestellt.

Die Standardacetatlösung enthielt 0,1 Mol Essigsäure und 0,1 Mol Natriumacetat im Liter.

Die Trägerlösung I wurde durch Zusammengeben von 100 ml Citratlösung, 200 ml Methyläthylketon, 0,1 Mol Natriumacetat, 0,1 Mol Eisessig und Auffüllen auf 1 Liter mit Wasser hergestellt.

Silicatfreie Salzsäure wurde durch Überleiten von Chlorwasserstoff — aus Natriumchlorid und Schwefelsäure — über bidestilliertes Wasser hergestellt.

Die Trägerlösung II hatte die Zusammensetzung: 0,1 Mol Natriumacetat, 0,5 Mol Essigsäure, 100 ml Citratlösung, 80 ml Methyläthylketon sowie 0,1 Mol Natriumchlorid im Liter.

Germaniumstammlösung wurde durch Auflösen von 100,0 mg getrocknetem Germaniumpulver (99,9%ig) in einer Polyäthylenflasche mit silicatfreier konzentrierter Ammoniaklösung und Perhydrol hergestellt. Es wurde auf einem Wasserbad erwärmt, anteilweise wurden Perhydrol und Ammoniak nachgegeben. Nach 48 Std war der Aufschluß vollständig. Das ausgefallene Germaniumdioxid wurde durch Zugabe von 15 Plätzchen Natriumhydroxid in Lösung gebracht, gleichzeitig wurde das Wasserstoffperoxid durch Erwärmen vollständig zerstört, die Lösung hierauf mit Wasser verdünnt, in einen Literkolben übergeführt und mit Wasser aufgefüllt. 1 ml der Lösung enthielt 100 μg Germanium.

Molybdatlösung wurde durch Auflösen von 10 g Natriummolybdat-dihydrat hergestellt. Nach Zufügen von 70 ml kieselsäurefreier 1 n Salzsäure wurde auf 1 Liter aufgefüllt.

Untersuchungen mit dem Gleichstrompolarographen

Um das polarographische Verhalten der Molybdatogermaniumsäure mit dem der Molybdatokieselsäure vergleichen zu können, wurde zunächst in einem wäßrigen Citratträger gearbeitet.

In einem Citratträger von p_H 3,6 sind insgesamt (vgl. Abb. 1) 5 Stufen zu erkennen, von denen die erste mit einem Halbstufenpotential von etwa -40 mV* der Reduktion von Sauerstoff und Molybdän, die zweite,

* Alle Potentialangaben in dieser Arbeit beziehen sich auf die gesättigte Kalomelelektrode.

dritte und vierte Stufe mit Halbstufenpotentialen von −250, −410 und −550 mV der Reduktion der Heteropolysäure und die letzte Stufe mit einem Halbstufenpotential von −730 mV der zweiten Stufe der Isopolysäure des Molybdäns zugeschrieben werden müssen. Eine genaue Bestimmung der Halbstufenpotentiale war nicht möglich, da die Grund- und Grenzströme weitgehend ineinander übergehen. Die Heteropolysäure zerfällt in diesem Träger sehr schnell in Molybdat und Germanat.

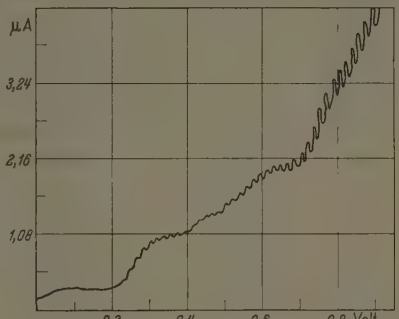


Abb. 1. Polarogramm der Molybdatogermaniumsäure in Citratträger p_H 3,6

Das Halbstufenpotential der einzelnen Stufen ist auch bei der Molybdatogermaniumsäure gesetzmäßig vom p_H der Trägerlösung abhängig. Für die beiden ersten Stufen der Heteropolysäure beträgt der Quotient aus der Zahl der verbrauchten Wasserstoffionen durch die Zahl der angelagerten Elektonen 1. Dies entspricht dem bei der Molybdatokieselsäure im Ketonträger gefundenen Verhältnis. (Für die dritte Stufe war der Quotient nicht genau bestimmbar, da die exakte Festlegung der Halbstufenpotentiale nicht möglich war.) In der Abb. 2 ist der Gang der Halbstufenpotentiale bei Änderung des p_H-Wertes graphisch dargestellt.

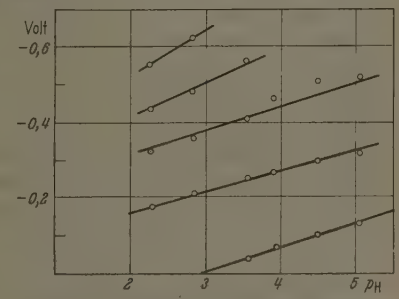


Abb. 2. Verschiebung des Halbstufenpotentials der Molybdatogermaniumsäure durch die Wasserstoffionenkonzentration

Da bei der Reduktion der Molybdatogermaniumsäure an der Quecksilberelektrode Protonen verbraucht werden, ist eine gute Pufferung des Trägerelektrolyten unbedingt erforderlich[1]. Der rasche Zerfall der Heteropolysäure wird offenbar durch das Citrat bewirkt, das durch Komplexbildung mit Molybdat dieses aus dem Bildungsgleichgewicht entzieht. Da jedoch für eine deutliche Ausbildung der Stufen Citrat im Träger unbedingt erforderlich ist, wurde der Citratzusatz nicht unterlassen, sondern nur verringert, und es wurde zu einem citrathaltigen Acetatpuffer übergegangen. Alle Versuche das Citrat durch einen anderen

Puffer zu ersetzen, waren erfolglos. Der Zerfall der Molybdatogermaniumsäure ließ sich schließlich ebenso wie bei der Molybdatokieselsäure durch Zusatz von Methyläthylketon aufhalten. Der zusammengesetzte Trägerelektrolyt hatte ein p_H von 4,0. Innerhalb von 2 Std trat kein nennenswerter Zerfall der Molybdatogermaniumsäure ein, erkennbar an der Konstanz der Stufenhöhen. Die Abb. 3 zeigt ein Polarogramm der Molybdatogermaniumsäure in dem beschriebenen Trägerelektrolyten. Der Reduktion der Heteropolysäure sind zwei Stufen zuzuordnen. Ein Zusatz von überschüssigem Molybdat bewirkt keine Erhöhung dieser Stufen. Die Halbstufenpotentiale der beiden Stufen liegen bei -290 und -550 mV. Die zweite Stufe ist wahrscheinlich aus zwei Stufen zusammengesetzt, die jedoch infolge der zu kleinen Auflösung des Polarographen nicht getrennt werden. Für die Diffusionsstromkonstante wurde ein mittlerer Wert von 10,9 für die erste Stufe und 14,5 für die zweite Stufe gefunden.

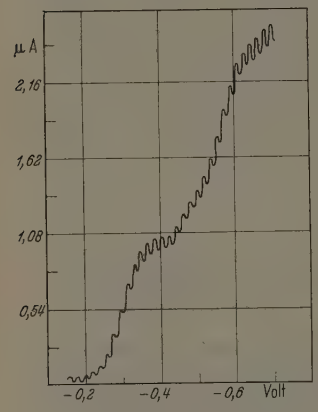


Abb. 3. Polarogramm der Molybdatogermaniumsäure in Acetatträger

Eine Zuordnung der einzelnen Reduktionsstufen war bisher ebensowenig möglich wie bei der Molybdatokieselsäure. Präparativ konnte nur die durch Aufnahme von 4 Elektronen dargestellte reduzierte Molybdatogermaniumsäure isoliert werden*. Das Auftreten mehrstufiger Polarogramme ist wahrscheinlich durch Wasserstoffionenverarmung an der Tropfenoberfläche zu erklären. Die Theorie solcher Polarogramme wurde an einfachen Beispielen (Azobenzol in Essigsäure-Acetat-Puffer) von Ruetschi u. Trümpler[9] entwickelt.

Zur analytischen Auswertung erwies sich die zweite Stufe am geeignetsten, da sie trotz ihres schlechter ausgebildeten Grenzstromes besser reproduzierbar war. Der Quotient I_d/C war in dem untersuchten Bereich von 0,1—12 μg Germanium im Milliliter, entsprechend $1{,}4 \cdot 10^{-6}$ bis $1{,}4 \cdot 10^{-4}$ Mol im Liter, nahezu konstant.

Zur Bestimmung der Reproduzierbarkeit wurden 100,1 bzw. 10,0 mg Molybdatogermaniumsäure in einen 50 ml-Meßkolben eingewogen, mit 10 ml Methyläthylketon versetzt und mit Wasser aufgefüllt. 1 ml der Lösung enthielt 72,4 μg bzw. 7,24 μg Ge. Zur polarographischen Aufnahme wurden 10 ml der Trägerlösung entlüftet und durch einen seitlichen Schlifftubus an der Zelle mit der Lösung der Heteropolysäure aus einer Mikrobürette versetzt. Nach Durchmischen mit Wasserstoff wurde polarographiert. Die Kurve wurde nach der Punktmethode graphisch ausgewertet.

* Hahn, H., u. F. Hahn: unveröffentlicht.

In Tab. 1 sind die Ergebnisse dieser Messungen, die voneinander unabhängig sind, zusammengestellt. Obwohl die Zahl der Einzelmessungen gering war, liegt die mittlere Standardabweichung unter 3,5%. Die Eichkurven sind für beide Stufen linear, jedoch geht die der ersten nicht

Tabelle 1. *Bestimmung der Reproduzierbarkeit*

µg Ge/ml	Zahl der Messungen	i_d (µA)	relative Standardabweichungen (%)	µg Ge/ml	Zahl der Messungen	i_d(µA)	relative Standardabweichungen (%)
0,14	3	0,0200	7,8	1,42	4	0,253	5,3
0,28	3	0,0396	3,5	2,78	4	0,546	4,1
0,41	3	0,0632	3,2	4,10	4	0,857	3,9
0,54	3	0,0896	3,2	5,36	4	1,14	3,7
0,66	4	0,104	2,1	6,58	4	1,44	2,1
0,78	3	0,130	3,2	7,75	4	1,62	2,2
0,89	3	0,144	4,0	8,89	4	1,90	3,5
1,00	3	0,164	6,0	9,98	4	2,12	0,7
1,10	4	0,181	4,0	11,04	4	2,34	0,6
1,21	4	0,196	3,3				

durch den Nullpunkt. Der Grund dafür ist darin zu suchen, daß der vermessene Diffusionsstrom nicht mit dem theoretischen übereinstimmt. Auch aus diesem Grund wurde die zweite Stufe für die analytische Auswertung der ersten vorgezogen. Die Abb. 4 zeigt die Eichkurven der

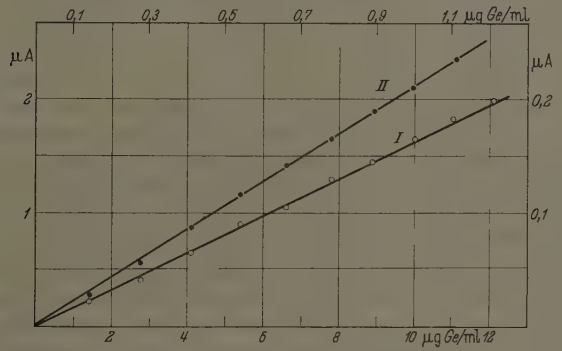


Abb. 4. Abhängigkeit der Stufenhöhe der Molybdatogermaniumsäure von der Konzentration. *I* 0,1—1,3 µg Ge/ml; *II* 1,2—11,5 µg Ge/ml

Molybdatogermaniumsäure in den Bereichen von 0,1—1,3 und 1,2 bis 11,5 µg Ge im Milliliter. Diese Messungen beweisen somit eindeutig die Brauchbarkeit der polarographischen Reduktion der Molybdatogermaniumsäure zur Bestimmung sehr kleiner Mengen Germanium.

Untersuchungen mit dem Kathodenstrahlpolarographen

Für die polarographische Bestimmung der Molybdatogermaniumsäure mit dem Kathodenstrahlpolarographen mußte zunächst ein Träger gefunden werden, der den bereits bei der Molybdatokieselsäure diskutierten Verhältnissen nach Möglichkeit entsprach[3]. Dabei war vor allem eine hinreichende Pufferung der Trägerlösung von Bedeutung, da infolge der Eigenart des „single sweep"-Verfahrens an der Elektrodenoberfläche gegenüber dem Gleichstrompolarographen mit langsam und kontinuierlich ansteigender Spannung ein erhöhter Umsatz je Zeiteinheit stattfindet. Dies bewirkt eine raschere Verarmung der Diffusionsschicht an Wasserstoffionen. Die Folge ist eine Verschiebung der Spitzenpotentiale zu negativen Werten und eine erhebliche Verschlechterung der Spitzenform, wenn nicht für eine rasche Nachlieferung von Wasserstoffionen gesorgt wird. Es wurde zunächst untersucht, ob eine Verminderung des Ketongehalts einen erhöhten Zerfall der Heteropolysäure in dem für den Gleichstrompolarographen benutzten Trägerelektrolyten zur Folge hat. Es zeigte sich, daß bereits ein Gehalt von 8% Methyläthylketon den Zerfall hinreichend unterdrückt. Eine Erhöhung der Essigsäurekonzentration wirkt sich günstig auf die Form der Spitzenpolarogramme aus.

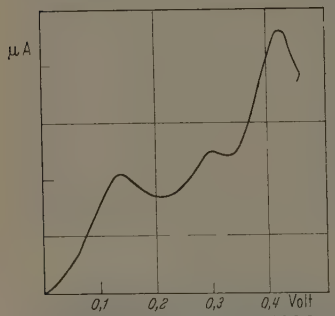


Abb. 5. Spitzenpolarogramm der Molybdatogermaniumsäure in Citratträger p_H 2

Zum Vergleich des polarographischen Verhaltens der Molybdatogermaniumsäure mit dem der Molybdatokieselsäure wurde zunächst die Ausbildung der Spitzen in einem ketonhaltigen Citratpuffer untersucht. In einem Träger mit dem p_H-Wert 2,0 treten (vgl. Abb. 5) insgesamt drei Spitzen auf, von denen die mittlere der Heteropolysäure zugeschrieben werden muß, da sie schnell abnimmt, sich bei Zugabe von überschüssigem Molybdat nicht erhöht und bei Zusatz von Natronlauge vollkommen verschwindet. Gleichzeitig nimmt auch die gelbe Farbe der Lösung ab, die bei hoher Konzentration der Heteropolysäure zu erkennen ist. Da auch eine Zugabe von bis zu 10% Methyläthylketon keine zureichende Stabilisierung bewirkte, wurde der bereits angegebene Acetatträger vorgezogen.

In diesem Träger zeigte das Oscillogramm (vgl. Abb. 6) insgesamt fünf ausgebildete Spitzen mehr oder weniger reversiblen Charakters. Die erste bei −70 mV entspricht der ersten Molybdänstufe, sie wird jedoch von der Sauerstoffstufe überlagert. Die zweite, dritte und vierte Spitze sind der Heteropolysäure zuzuordnen. Die bei dem Gleichstrompolaro-

graphen nur angedeutete Stufe wird hier aufgelöst. Auf die drei Spitzen der Heteropolysäure folgt die zweite Molybdänspitze, die in den Schlußanstieg übergeht. Die Lagen der Spitzenpotentiale sind: I. −70 mV; II. −260 mV; III. −450 mV; IV. −590 mV und V. −730 mV. Zur analytischen Auswertung wurde die mittlere Spitze der Heteropolysäure bei −450 mV verwendet, da sie am besten ausgebildet ist und ihre Form am besten der einer reversiblen Reaktion genügt.

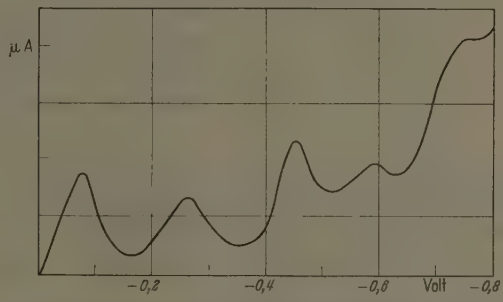


Abb. 6. Spitzenpolarogramm der Molybdatogermaniumsäure in Acetatträger

Um die Brauchbarkeit der polarographischen Reduktion mit dem „single sweep"-Polarographen für quantitative Bestimmungen zu untersuchen, wurde zunächst eine bekannte Menge der Heteropolysäure zum Träger gegeben und die Abhängigkeit und Reproduzierbarkeit des Spitzenstromes von der Konzentration (μg Ge/ml) der Molybdatogermaniumsäure im Trägerelektrolyten gemessen. Es zeigte sich, daß der Spitzenstrom bis zu einer Konzentration von etwa 1 μg Ge je Milliliter linear mit dem Gehalt an Germanium ansteigt, bei größeren Gehalten — analog zur Molybdatokieselsäure — nicht mehr direkt proportional zur Konzentration wächst. Die im linearen Teil der Meßreihe gefundene Spitzenstromkonstante beträgt im Mittel 24,1 ($I_{sp}/C \cdot m^{2/3}$ in μA/mMol im Liter · $mg^{2/3}$). Die Messungen sind in Tab. 2 und Abb. 7 zusammengestellt. Die relative Standardabweichung beträgt bei 68 Messungen im Mittel 0,9%. Diese gute Reproduzierbarkeit beweist, daß eine analytische Auswertung dieser Reduktion möglich ist, obwohl der Spitzenstrom nicht in allen Konzentrationsbereichen direkt proportional der Konzentration ist. Die Reproduzierbarkeit einer Eichkurve ist besser als 3%.

Da in der Literatur nur sehr ungenügende Angaben über die genauen Bildungsparameter der Molybdatogermaniumsäure zu finden sind, wurden zunächst die optimalen Bedingungen für die Bildung der Heteropolysäure durch polarographische Untersuchungen ermittelt. Es haben

folgende Faktoren darauf Einfluß: 1. Konzentration des Germaniums, 2. Konzentration des Molybdates, 3. p_H der Bildungslösung, 4. Temperatur, 5. Zeit, sowie 6. Fremdsalze.

Tabelle 2. *Bestimmung der Reproduzierbarkeit*

µg Ge/ml	Zahl der Messungen	I_{sp} (µA)	relative Standard-abweichungen (%)	µg Ge/ml	Zahl der Messungen	I_{sp} (µA)	relative Standard-abweichungen (%)
0,0418	6	0,049	8,3	0,418	9	0,499	2,3
0,0836	6	0,094	9,9	0,628	9	0,748	1,7
0,125	6	0,145	3,1	0,836	9	0,991	1,7
0,167	8	0,206	4,8	1,045	9	1,18	1,9
0,209	6	0,246	5,2	1,254	6	1,36	1,2
0,209	9	0,248	3,5	1,464	6	1,52	2,0

Für die Bildung der Molybdatogermaniumsäure kann in Analogie zur Molybdatokieselsäure ohne Berücksichtigung eventueller Dissoziationsvorgänge folgendes Gleichgewicht angenommen werden:

$$H_4GeO_4 + 2H_3(H_3Mo_6O_{21}) \rightleftharpoons H_4(GeMo_{12}O_{40}) + 6H_2O.$$

Auf Grund dieser Bildungsgleichung ist zwischen der Konzentration des Germaniums und der Konzentration der Heteropolysäure eine direkte Proportionalität zu erwarten, was durch die im folgenden beschriebenen Versuche auch bestätigt werden konnte.

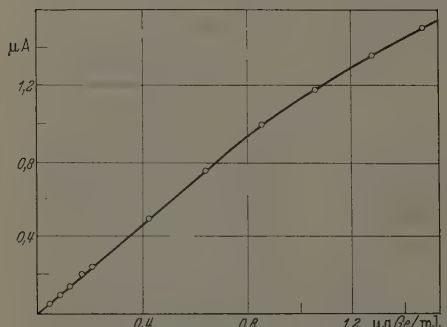


Abb. 7. Abhängigkeit der Stufenhöhe der Molybatogermaniumsäure von der Konzentration

Die Bildung der Molybdatogermaniumsäure aus einer sechsfach kondensierten Molybdänsäure konnte durch Vergleich der polarographisch ermittelten Gleichgewichtskurve mit der auf Grund der schematischen Bildungsgleichung $A + 2\,B \rightleftharpoons AB_2$ berechneten sehr wahrscheinlich gemacht werden. Dazu wurden bei Konstanz der übrigen Parameter 0 bis 12 Äquivalente Molybdat (1 Äquivalent entspricht 12 Mo je 1 Ge) zugefügt. Von den einzelnen Proben wurde der Spitzenstrom bestimmt und gegen die Konzentration des Molybdates aufgetragen. Der Maximalwert von I_{sp} entspricht einer vollständigen Bildung der Heteropolysäure, also einem Dissoziationsgrad von 0. Die berechnete Gleichgewichtskurve deckt sich (vgl. Abb. 8) nahezu mit der experimentell bestimmten. Der

Wert für die Bildungskonstante wurde zu $1{,}6 \cdot 10^{11}$ bestimmt. Aus der Gleichgewichtskurve läßt sich entnehmen, daß ein Überschuß von 4 bis 5 Äquivalenten Molybdat für die Bildung der Heteropolysäure ausreichend ist. Bei den Messungen wurde im einzelnen wie folgt vorgegangen:

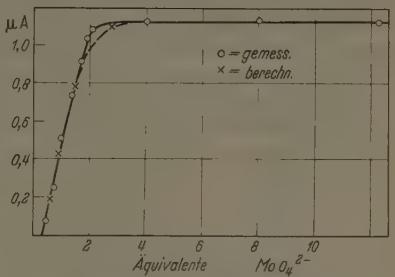


Abb. 8. Bildung der Molybdatogermaniumsäure in Abhängigkeit vom Molybdatzusatz

In einen 50 ml-Erlenmeyer-Kolben wurden je 500 µg Germaniumlösung pipettiert und steigende Mengen Molybdatlösung zugegeben. Mit 0,1 n Salzsäure wurde unter Rühren mit einem Magnetrührer ein p_H von 2,0 eingestellt, mit Salzsäure vom gleichen p_H-Wert in einen 100 ml-Meßkolben übergespült und aufgefüllt. Nach etwa 3stündigem Erwärmen und Stehenlassen über Nacht wurden 5 ml entnommen, in einen 25 ml-Meßkolben pipettiert, mit Trägerlösung aufgefüllt und etwa 5 ml davon polarographiert. Die Ergebnisse dieser Messung sind in Tab. 3 zusammengestellt.

Tabelle 3

Bildung der Molybdatogermaniumsäure in Abhängigkeit von der Molybdatzugabe

Äquivalent* Mo/Ge	Spitzenstrom (µA)	Äquivalent* Mo/Ge	Spitzenstrom (µA)
0,5	0,075	1,75	1,04
0,75	0,248	2	1,09
1	0,512	4	1,12
1,25	0,725	8	1,13
1,5	0,913	12	1,12

* 1 Äquivalent = 12 Mo/1 Ge.

Ebenso wie bei der Molybdatokieselsäure hat auch bei der Molybdatogermaniumsäure der p_H-Wert einen wesentlichen Einfluß auf ihre Bildung. Dabei wird durch Änderung der Wasserstoffionenkonzentration sowohl das Gleichgewicht

$$Ge^{4+} \rightleftharpoons \frac{OH^-}{H^+} \rightleftharpoons [H_4GeO_4] \rightleftharpoons \frac{OH^-}{H^+} \rightleftharpoons [H_3GeO_4]^- \rightleftharpoons \frac{OH^-}{H^+} \rightleftharpoons [H_2GeO_4]^{2-} \rightleftharpoons \text{usw.}$$

beeinflußt, als auch die Bildung der sechsfachen kondensierten Isopolysäure des Molybdäns. Diese ist nur im p_H-Bereich von etwa 1,5—4,7 existent, wie von JANDER[7] sowie BRINTZINGER[1] nachgewiesen werden konnte.

Die p_H-Abhängigkeit bei der Bildung der Molybdatogermaniumsäure wurde auf folgende Weise untersucht. In 100 ml-Meßkolben wurden 500 µg Germanium gegeben sowie 5 ml Molybdatlösung. Nach Zugabe steigender Mengen Salzsäure wurde mit Wasser aufgefüllt. Nach Stehenlassen über Nacht wurden den Kolben

je 5 ml entnommen, in einen 50 ml-Meßkolben pipettiert und mit Trägerlösung aufgefüllt. Etwa 5 ml davon wurden nach gutem Durchmischen und nach Entlüftung polarographiert. In einer weiteren Probe wurde das p_H bestimmt.

Bei einer zweiten Meßreihe wurde wie oben beschrieben verfahren, nur wurden die Proben nach dem Auffüllen auf 100 ml etwa 3 Std auf einer Wärmeplatte erwärmt. Die Pipette zur Entnahme der 5 ml wurde durch mehrmaliges Aufsaugen der warmen Bildungslösung angewärmt und das Gleichgewicht durch rasches Einfließenlassen in den Träger „eingefroren".

Tabelle 4. *Bildung der Molybdatogermaniumsäure in Abhängigkeit vom p_H-Wert*

p_H	Spitzenstrom (μA)	p_H	Spitzenstrom (μA)
bei 20° C 4,44	0,180	bei 90° C 4,12	0,432
2,31	1,04	2,72	1,07
2,06	1,09	2,36	1,11
1,76	1,10	1,74	1,10
1,73	1,08	1,34	0,978
1,59	1,08	1,13	0,540
1,37	0,880		
1,03	0,340		

Die Ergebnisse dieser Messungen sind in Tab. 4 und Abb. 9 zusammengestellt. Wie daraus zu ersehen ist, liegt das Optimum für die Bildung der Molybdatogermaniumsäure bei p_H 2,0. Hier ist das Vorliegen von H_4GeO_4 sehr wahrscheinlich, da von Gulesian und Müller[5] für die Germaniumsäure ein p_{K_3} für die erste Dissoziationsstufe von 8,8 angegeben wird. (Der entsprechende Wert für die Kieselsäure, vgl. Seel[11], liegt bei 10.) Unterhalb von p_H 1,5 erfolgt eine rasche Abnahme der Bildung der Heteropolysäure, unterhalb von p_H 0,9 tritt überhaupt keine Bildung mehr auf. Dies ist durch die Lage des isoelektrischen Punktes der Hexamolybdänsäure und der Molybdänylionen, sowie durch die Bildung von Germanium(IV)-ionen zu erklären. Vom Alkalischen her setzt die Bildung der Heteropolysäure bei p_H 4,7 ein. Durch Erwärmen der Reaktionslösung für einige Zeit auf ungefähr 90° C wird das Bildungsmaximum weniger scharf, Höhe und Grenzwerte werden jedoch nicht davon beeinflußt, wenn anschließend wieder abgekühlt wird.

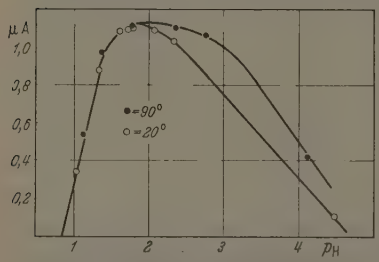


Abb. 9. Bildung der Molybdatogermaniumsäure in Abhängigkeit vom p_H-Wert

Es erwies sich, daß sich die Molybdatogermaniumsäure sehr viel rascher als die Molybdatokieselsäure bildet. Bei Zimmertemperatur ist schon nach 30 min das Maximum der Bildung erreicht. Der nach kurzer Zeit gemessene Spitzenstrom unterscheidet sich von dem nach 24 Std gemessenen nur um $3^0/_0$. Erwärmen erhöht die Bildungsgeschwindigkeit,

jedoch liegt der maximale Spitzenstrom unter dem bei Zimmertemperatur bestimmten, was auf den erhöhten Zerfall bei höherer Temperatur zurückzuführen ist. (Diese Messung war überhaupt nur durch den Zusatz von Methyläthylketon möglich, der das Bildungsgleichgewicht „einfriert", wie bereits bei der Molybdatokieselsäure festgestellt wurde.)

Tabelle 5. *Bildung der Molybdatogermaniumsäure in Abhängigkeit von der Zeit*

Zeit in min	Spitzenstrom (μA)	Zeit in min	Spitzenstrom (μA)
5	0,960	60	1,12
10	1,032	120	1,12
20	1,092	180	1,12
30	1,12	1500	1,16

Die Messungen zu diesem Versuch wurden folgendermaßen durchgeführt. In einen kleinen Erlenmeyer-Kolben wurden 500 μg Germanium und 5 ml der Molybdatlösung gegeben, unter Rühren wurde schnell auf p_H 2,0 eingestellt, mit Salzsäure von gleichem p_H-Wert rasch in einen 100 ml-Meßkolben übergeführt und aufgefüllt. Anschließend wurde gut durchgemischt und in verschiedenen Zeitabständen wurden je 5 ml entnommen. Die Bildung der Heteropolysäure wurde durch Einfließenlassen in einen 25 ml-Meßkolben mit etwa 20 ml Trägerlösung unterbrochen. Nach Auffüllen mit Trägerelektrolyten und nach gründlichem Durchmischen wurde der Spitzenstrom wie üblich bestimmt. In der Tab. 5 und Abb. 10 sind die Ergebnisse dieser Meßreihe zusammengestellt.

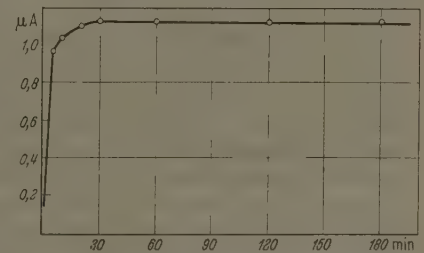


Abb. 10. Bildung der Molybdatogermaniumsäure in Abhängigkeit von der Zeit

Alkalisalze haben auf die Bildung der Molybdatokieselsäure einen erheblichen Einfluß. Bei der Molybdatogermaniumsäure wurde selbst bei 10000fachem Überschuß von Natriumchlorid, bezogen auf Germanium, keine Störung beobachtet.

Aus den Untersuchungen geht hervor, daß sich Molybdatokiesel- und Germaniumsäure bei der Bildung und in ihrem polarographischen Verhalten sehr ähnlich verhalten. Bei beiden hat der p_H-Wert des Bildungsmilieus einen wesentlichen Einfluß auf die Bildung; die Gleichgewichtskurven entsprechen einander und der Bildungsmechanismus ist als gleich anzusehen. Eine polarographische Reduktion von niederen Heteropolysäuren, wie sie Ripan u. Kiss[8] durch photometrische, konduktometrische und potentiometrische Messungen festgestellt haben, konnte bei keiner der beiden Heteropolysäuren beobachtet werden.

Aus den Abb. 11 und 12 geht hervor, daß die Zahl der Spitzen bei der polarographischen Reduktion mit dem „single sweep"-Kathodenstrahl-

Polarographen stark mit der Zusammensetzung des Trägerelektrolyten variiert. Jedoch ist in gleichen Trägern bei beiden Heteropolysäuren die

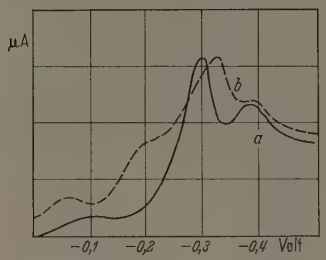


Abb. 11. Spitzenpolarogramme der Molybdatokieselsäure (*a*) und der Molybdatogermaniumsäure (*b*) in Citratträger p_H 0,8

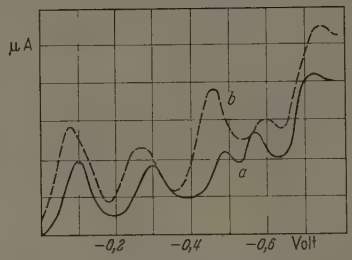


Abb. 12. Spitzenpolarogramme der Molybdatokieselsäure (*a*) und der Molybdatogermaniumsäure (*b*) in Acetatträger p_H 4,0

gleiche Anzahl von Spitzen zu beobachten. Die relative Höhe der Spitzen und die Lage der Spitzenpotentiale sind jedoch verschieden.

Polarographische Bestimmung des Germaniums

Aus den vorhergegangenen Untersuchungen ergeben sich folgende günstigste Bedingungen für die Bildung der Molybdatogermaniumsäure: p_H 2,0, konstanter Zusatz von Molybdat, kurzes Erwärmen und Bildungszeit von mindestens 30 min. Diese Bedingungen wurden bei den folgenden Untersuchungen stets eingehalten.

Ausführung der Bestimmungen. In kleinen Erlenmeyer-Kölbchen wurden steigende Mengen der Germaniumstammlösung (100—1000 μg Ge) mit je 5 ml 1%iger Molybdatlösung versetzt. Unter Rühren mit einem Magnetrührer wurde mit 0,2 n Salzsäure auf p_H 2,0 ± 0,1 eingestellt. Hiernach wurde in 100 ml-Meßkolben übergeführt, mit Salzsäure von p_H 2,0 nachgewaschen und aufgefüllt; auf einer Wärmeplatte erwärmte man etwa 2 Std und ließ die Proben über Nacht bei Zimmertemperatur stehen. Zur Bestimmung wurden jeweils 5 ml entnommen, in einen 25 ml-Meßkolben pipettiert, mit Trägerlösung aufgefüllt, umgeschwenkt und in drei Zellen verteilt. Aus einem Kolben wurden jeweils drei Parallelproben gleichzeitig entlüftet und nacheinander polarographiert.

Tabelle 6. *Bestimmung von Germanium*

Eingegebene Menge Ge μg/ml Probe	Zahl der Bestimmungen	Spitzenstrom (μA)	relative Standardabweichungen (%)	Eingegebene Menge Ge μg/ml Probe	Zahl der Bestimmungen	Spitzenstrom (μA)	relative Standardabweichungen (%)
0,2	7	0,249	7	1,2	9	1,30	0,9
0,4	9	0,472	1,2	1,4	9	1,47	0,8
0,6	9	0,699	1,0	1,6	9	1,61	0,8
0,8	8	0,930	2,0	1,8	9	1,71	1,3
1,0	9	1,15	1,1	2,0	6	1,81	0,8

Die Mittelwerte der Bestimmungen sind in der Tab. 6 zusammengefaßt. Abb. 13 stellt die dazugehörige Eichkurve dar. Wie aus der

Tabelle zu ersehen ist, beträgt die mittlere Standardabweichung dieser Messungen 1,6%. Die Untersuchungen zeigen demnach, daß eine quantitative Bestimmung insbesondere auch kleinerer Mengen Germanium durch die polarographische Reduktion der Molybdatogermaniumsäure mit einem „single sweep"-Kathodenstrahl-Polarographen mit einer guten Genauigkeit möglich ist.

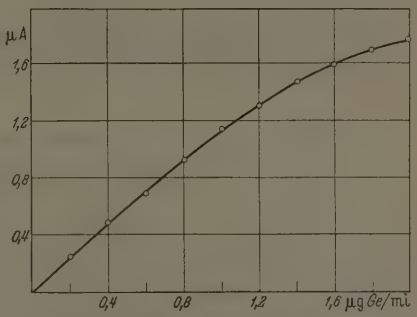


Abb. 13. Eichkurve für die polarographische Bestimmung von Germanium

Zusammenfassung

Es wurde das polarographische Verhalten der Molybdatogermaniumsäure untersucht. Bei der Reduktion sind bis zu drei Stufen erkennbar, die je nach der Art des Trägerelektrolyten mehr oder weniger deutlich ausgebildet sind. Die Halbstufenpotentiale sind gesetzmäßig vom p_H der Trägerlösung abhängig. Ein Träger, der Essigsäure, Natriumacetat, Natriumchlorid und Natriumcitrat, sowie einen Zusatz von 8% Methyläthylketon enthält, erwies sich zur Bestimmung von Molybdatogermaniumsäure am geeignetsten. Weiterhin wurden die für eine quantitative Bestimmung günstigen Bildungsbedingungen der Heteropolysäure ermittelt. Die Bildungskonstante der Molybdatogermaniumsäure wurde zu $1{,}6 \cdot 10^{11}$ bestimmt.

Die polarographische Reduktion der Molybdatogermaniumsäure ist für eine quantitative Bestimmung insbesondere kleinerer Mengen Germanium gut geeignet.

Wir danken der Deutschen Forschungsgemeinschaft sowie dem Fonds der Chemischen Industrie für die Unterstützung dieser Arbeit.

Literatur

[1] Brintzinger, H., u. Ch. Ratanarat: Z. anorg. allg. Chem. **224**, 97 (1935). — [2] Grasshoff, K., u. H. Hahn: diese Z. **168**, 247 (1959). — [3] Grasshoff, K., u. H. Hahn: diese Z. **173**, 198 (1960). — [4] Grosscup, Ch. G.: J. Amer. chem. Soc. **52**, 5154 (1930). — [5] Gulesian, E. C., u. I. H. Müller: J. Amer. chem. Soc. **54**, 3142 (1932). — [6] Hahn, H., u. K. Grasshoff: diese Z. **173**, 29 (1960). — [7] Jander, G., K. F. Jahr u. W. Heukeshoven: Z. anorg. allg. Chem. **194**, 383 (1930). — [8] Ripan, R., u. G. Kiss: n. Chem. Abstr. **52**, 12622 (1958). — [9] Ruetschi, P., u. G. Trümpler: Helv. chim. Acta **35**, 1021, 1486 (1952). — [10] Schwarz, R., u. H. Giese: Ber. dtsch. chem. Ges. **63**, 2428 (1930). — [11] Seel, F.: Grundlagen der analytischen Chemie und der Chemie in wäßrigen Systemen, 1955, Verl. Chemie, Weinheim/Bergstr.

Prof. Dr.-Ing. Harry Hahn, Würzburg, Röntgenring 11,
Chemisches Institut der Universität

Farbwerke Hoechst AG vormals Meister Lucius & Brüning, Frankfurt a. M.-Höchst

Einfache gaschromatographische Bestimmung der o-Kresolkomponente von Trikresylphosphat

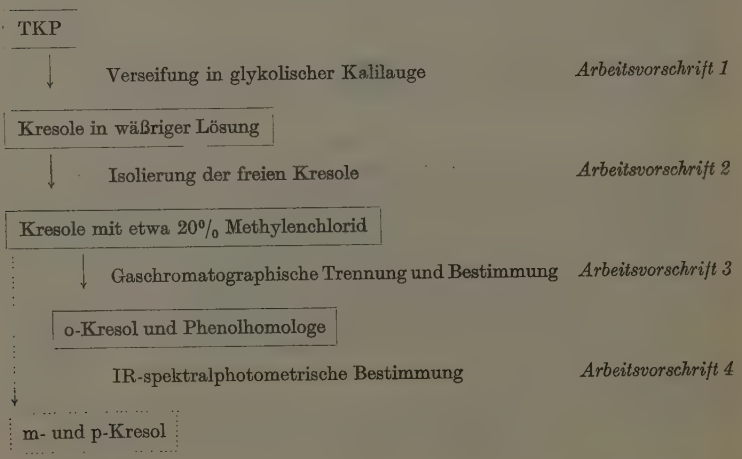
Von
H. Rohleder

(Eingegangen am 6. Januar 1961)

Das technisch wichtige Trikresylphosphat (TKP) und die Gemische seiner Homologen werden in toxikologischer Hinsicht nach ihrem Gehalt an der o-Kresolkomponente beurteilt. Mehrjährige Erfahrungen bei der TKP-Analyse haben zu einer relativ einfachen Methode geführt, mit der die o-Kresolkomponente sicher und ausreichend genau bestimmt werden kann. Darüber hinaus entsteht ein Bild von der allgemeinen Zusammensetzung, falls neben den 3 Kresolisomeren noch Phenol, Äthylphenole oder Dimethylphenole vorliegen.

Im folgenden wird zuerst der Analysengang schematisch dargestellt. Daran schließen sich die Arbeitsvorschriften der einzelnen Analysenschritte an, wobei noch die einfache IR-spektralphotometrische m- und p-Kresolbestimmung mitgeteilt wird. Schließlich folgen einige Bemerkungen zur Variation der Methode.

Schema des Analysenganges



Arbeitsvorschriften

1. Verseifung in glykolischer Kalilauge (Dauer etwa 1 Std)

Man versetzt die Einwaage von 3 g TKP mit 50 g glykolischer Kalilauge (hergestellt aus 25 g KOH p.a. + 25 ml Glykol p.a. unter Erwärmen im Stahltiegel), kocht im 250 ml-Silber-Erlenmeyer-Kolben 15 min lang, verdünnt portionsweise mit 400 ml dest. Wasser und spült in einen 1 l-Erlenmeyer-Kolben. Nach dem Ansäuern mit 120 ml 20%iger Schwefelsäure prüft man den p_H-Wert und kühlt auf Raumtemperatur ab.

2. Isolierung der freien Kresole (Dauer etwa 3—4 Std)

Die Lösung von der Verseifung (etwa 550 ml) wird mit 100 ml Methylenchlorid in einen 1 l-Scheidetrichter übergeführt, 5 min lang geschüttelt und die (untere) Methylenchloridphase abgetrennt. Man wiederholt die Extraktion 2mal mit je 50 ml Methylenchlorid, sammelt die Extrakte in 500 ml-Destillationskolben und engt sie (unter einem Rückflußverhältnis von etwa 1:3, kurze Füllkörperkolonne mit einigen theoretischen Böden und kleinem Kolonneninhalt) bei Atmosphärendruck bis auf etwa 50 ml ein. Den Destillationsrückstand trocknet man mit 5 g Natriumsulfat etwa 30 min lang, filtriert in einen 200 ml-Destillationskolben, wäscht mit trockenem Methylenchlorid nach und engt an derselben Kolonne weiter ein, bis fast alles Methylenchlorid abdestilliert ist (Destillationsrückstand $\approx$ 3 ml).

3. Gaschromatographische Trennung und Bestimmung (Dauer etwa 2 Std)

Zu den isolierten, freien Kresolen mit einem Restgehalt an Methylenchlorid wird p-Dichlorbenzol als Standard zugewogen (etwa 3% bei o-kresolarmen Gemischen). Die Zusammensetzung dieses Gemisches einschließlich des Methylenchlorids wird in bekannter Weise gaschromatographisch unter den folgenden Bedingungen ermittelt.

a) Säule. 20% Siliconöl DC 550 (Dow Corning) auf siliconisiertem Chromosorb (Fa. Johns-Manville, USA) der Siebfraktion DIN 24 . . . 30; 10 m Kupferrohr mit 4 mm Innendurchmesser; Säulentemperatur 185° C; Wasserstoff als Trägergas mit einem Säulenvordruck von 2,4 atü entsprechend einer Strömung von etwa 2 Nl/Std, Bodenzahl etwa 8500; Elutionszeit des Standards (p-Dichlorbenzol) etwa 30 min.

b) Gerät. Perkin Elmer Modell 116; Aufgabevolumen etwa 10 μl; Heizspannung der Wärmeleitfähigkeitszelle 9 V; Empfindlichkeit zuerst $^1/_{32}$, dann nach der Elution des Methylenchlorids für die nachfolgenden Phenolhomologen $^1/_4$ der Vollempfindlichkeit; Schreiber Honeywell 1 mV, 150 cm/Std.

c) Elution. Reihenfolge und Trennung der Komponenten kann man aus den V^o_{ik}-Werten der Tabelle ablesen. Die relativen, effektiven Retentionsvolumina V^o_{ik} wurden ermittelt nach Gl. (1):

$$V^o_{ik} = \frac{x_i - x_o}{x_k - x_o} \qquad (1)$$

x = Diagrammabszissenabschnitt von Aufgabe bis Peakmaximum
Index o = Inertgas
Index k = p-Dichlorbenzol als Standard
Index i = Phenolhomologe
Auf die Bestimmung der analytisch unwichtigen, spezifischen Retentionsvolumina wurde verzichtet.

d) Bestimmung. Die Konzentrationen werden aus den Peakflächen berechnet, wobei für jede Komponente i ein individueller Eichfaktor k_{ik} aus Eichmischungen bekannter Zusammensetzung ermittelt wird nach

$$k_{ik} = \frac{F_i}{c_i} \cdot \frac{c_k}{F_k}, \qquad (2)$$

wobei F = Peakfläche
c = Konzentration in Gew.-%$_0$ bedeuten.
Die Tabelle enthält die Mittelwerte $\bar{k}_{ik}$ aus je 5 Einzelmessungen und die zugehörige Standardabweichung $s_{\bar{k}}$ des Mittelwertes.

e) Genauigkeit und Erfassungsgrenze. Aus der Streuung der Einzelmessungen um ihre Mittelwerte ergibt sich für eine Einzelbestimmung eine Standardabweichung von ± 0,043 bzw. von ± 4% bezogen auf den gefundenen Wert. Die Erfassungsgrenze für o-Kresol liegt bei 0,2%, wenn sie trotz kleiner Grundlinienschwankungen statistisch gesichert sein soll.

Tabelle. *Relative, effektive Retentionsvolumina V^0_{ik} und Flächeneichfaktoren $\bar{k}_{ik}$*

i	V^0_{ik}	$\bar{k}_{ik} \pm s_{\bar{k}}$
Phenol	0,76	1,16 ± 0,02
o-Kresol	1,08	1,13 ± 0,02
m-Kresol	1,18	1,07 ± 0,01
p-Kresol	1,18	1,06 ± 0,02
o-Äthylphenol	1,52	1,04 ± 0,01
m-Äthylphenol	1,76	0,96 ± 0,03
p-Äthylphenol	1,76	0,99 ± 0,01
2,3-Dimethylphenol	1,92	1,09 ± 0,02
2,4-Dimethylphenol	1,63	1,09 ± 0,03
2,5-Dimethylphenol	1,64	1,09 ± 0,01
2,6-Dimethylphenol	1,46	1,16 ± 0,01
3,4-Dimethylphenol	2,06	1,00 ± 0,01
3,5-Dimethylphenol	1,79	1,09 ± 0,01
Guajacol	1,39	1,09 ± 0,01
p-Dichlorbenzol	1,00	1,00

4. IR-spektralphotometrische Bestimmung (Dauer etwa 45 min)

Zur Bestimmung werden zwei starke, substitutionscharakteristische Banden benutzt, und zwar für m-Kresol bei 14,65 μ und für p-Kresol bei 12,25 μ. Bei Anwesenheit nennenswerter Mengen von 2,4- und 2,5-Dimethylphenol, die bei 12,25 μ ebenfalls etwas absorbieren, muß die gefundene Extinktion korrigiert werden. Die Bestimmung kann unter den folgenden Bedingungen gut durchgeführt werden.

a) Gerät. Perkin Elmer Modell 21 mit NaCl-Prisma; Meßbereich 10,0—15,5 μ; Spaltprogramm 927 bei kleiner Registriergeschwindigkeit; Lösung in Schwefelkohlenstoff kompensiert gegen reines Lösungsmittel, Konzentration etwa 10 g/l; Flüssigkeitsküvette der Schichtdicke 500 μ.

b) Auswertung. Gerade Grundlinie von 11,2—15,1 μ; Berechnung mit Extinktionskoeffizienten, die unter denselben Bedingungen ermittelt wurden.

Varianten der Methode

Die mitgeteilten Arbeitsvorschriften sind seit einiger Zeit in Gebrauch und haben sich gut bewährt. Sie lassen sich selbstverständlich weitgehend variieren, wobei allerdings auf die folgenden Einzelheiten geachtet werden muß.

Es ist sichergestellt, daß Trikresylphosphat mit starker, glykolischer Kalilauge schnell und quantitativ verseift wird. Inwieweit auch mildere Alkalien diesen Zweck erfüllen, wurde nicht bis in alle Einzelheiten

untersucht. Statt des früher verwendeten Glykolmonoäthyläthers[10,11] wurde Glykol eingeführt, weil es die anschließende Extraktion erleichtert.

Bei der Isolierung der freien Kresole ist zu beachten, daß Verdampfungsverluste entstehen können, falls das Lösungsmittel nicht vorsichtig abgetrennt wird. Die sehr zeitraubende Entfernung der letzten Lösungsmittelreste wurde deshalb umgangen.

Besonders viele Variationsmöglichkeiten bieten sich bei der gaschromatographischen Trennung an. Wenn die Fragestellung einen größeren, zeitlichen und apparativen Aufwand rechtfertigt, lassen sich die Phenolhomologen in Säulen höherer Bodenzahl und an speziellen, stationären Phasen noch weiter auftrennen[3,4,6]. Das hier verwendete Siliconöl hat den entscheidenden Vorteil, daß die Trennwirkung der Säulen über Monate konstant bleibt. Die lästige Schwanzbildung konnte durch Siliconisieren[9] des Trägermaterials fast völlig unterdrückt werden; die Elutionszonen der freien Kresole sind dann ebenso symmetrisch wie die der entsprechenden Methyläther[1] oder Trimethylsilyläther[8].

Die gaschromatographische Analyse kann leicht durch eine IR-spektralphotometrische m- und p-Kresolbestimmung nach Vorschrift 4 ergänzt werden, falls ein geeignetes Gerät zur Verfügung steht. Für weitere Phenolhomologe dürfte aber die ältere spektralphotometrische Methode[2] gegenüber der gaschromatographischen nur in Sonderfällen[5,7] Vorteile bringen.

Zusammenfassung

Die o-Kresolkomponente in Trikresylphosphat (TKP) kann einfach und zuverlässig bestimmt werden, indem man die verseiften und isolierten Kresole gaschromatographisch untersucht. Dabei werden auch andere Phenolhomologe miterfaßt. Gegebenenfalls kann eine IR-spektralphotometrische m- und p-Kresolbestimmung die TKP-Analyse ergänzen.

Die vorliegende Arbeit faßt mehrjährige Erfahrungen aus dem hiesigen Laboratorium zusammen. Allen Beteiligten sei an dieser Stelle für die Überlassung ihrer Ergebnisse und für ihre Mitarbeit besonders gedankt.

Literatur

[1] Bergmann, G., u. D. Jentzsch: diese Z. **164**, 10 (1958). — [2] Fair, F. V., u. R. J. Friedrich: Analyt. Chemistry **27**, 1886 (1955); vgl. diese Z. **153**, 142 (1956). — [3] Fitzgerald, J. S.: Austral. J. appl. Sci. **10**, 169 (1959); vgl. diese Z. **174**, 68 (1960). — [4] Hughes, M. A., D. White u. A. L. Roberts: Nature (London) **184**, 1796 (1959); vgl. diese Z. **176**, 147 (1960). — [5] Irvine, L., u. T. J. Mitchell: J. appl. Chemistry **8**, 425 (1958). — [6] Janák, J., R. Komers u. J. Šíma: Chem. Listy **52**, 2296 (1958); vgl. diese Z. **172**, 216 (1960). — [7] Karr, C. jr., P. M. Brown, P. A. Estep u. G. L. Humphrey: Analyt. Chemistry **30**, 1413 (1958); vgl. diese Z. **167**, 445 (1959). — [8] Langer, S. H., P. Pantages u. I. Wender: Chem. a. Ind. **1958**, 1664; vgl. diese Z. **170**, 457 (1959). — [9] Langer, S. H., u. J. H. Purnell: Symposium 1959, ref. Analyt. Chemistry **32**, 339 (1960). — [10] Stoltenberg, H.: diese Z. **146**, 181 (1955). — [11] Wurzschmitt, B.: diese Z. **129**, 235 (1949).

Dr. H. Rohleder, Farbwerke Hoechst AG, Frankfurt a. M.-Höchst

Isolation and Detection of Aconitine in Toxicological Analysis

By
SWARUP NARAIN TEWARI

(Received August 11, 1960)

Not much work seems[2,7,8] to have been done on the isolation of aconitine from viscera and no reliable chemical tests for its detection are found in the literature. Previous workers use to depend mostly on biological tests performed on mouse or frog and just by feeling a tingling sensation at the tip of the tongue. The object of the present work is to isolate and identify the alkaloid quantitatively by the application of micro-crystalline test, chromatography, ultra violet spectrophotometry and finally by the biological assay technique.

Extraction of Alkaloid from Tissues. 50—100 g of the tissue was macerated with 350 ml of 5% aqueous acetic acid in a Top Drive Macerator and the slurry so prepared was saturated with sufficient ammonium sulphate. After keeping in a hot water bath for 30 min the macerated tissue was filtered through a paper pulp pad on a sintered glass Buchner funnel. The tissue on the pad was washed twice with 250 ml aliquots of warm 5% acetic acid solution. After cooling, the combined aqueous filtrate and washings were extracted with an equal volume of diethyl ether. The aqueous phase was then made alkaline with ammonia and resaturated with ammonium sulphate. Two extractions with equal volumes of diethyl ether followed by evaporation of the ether gave the pure alkaloid extract.

Biological Assay for Aconitine. The most sensitive reagent for aconitine are the human tongue and the mouse or frog. It was observed by making experiment on self that 0.25 μg of the alkaloid when placed at the tip of the tongue produced tingling sensations followed by numbness in almost about 2 min.

The physiological action on frogs were observed by injecting various quantities of alkaloid in 0.5% aqueous acetic acid into the dorsal lymph sag of frogs. It was observed that the hindlegs of frogs become extended and flaccid, respiratory difficulties appear with copious secretion of a lymphlike exudation all over the body. Finally the respiration fails with extraction of the chest wall on either side and the frog becomes highly toxic. A frog of average weight (45 g) developed toxic symptoms in 20 min with 2 μg of the alkaloid and finally died. This limit was found to be the minimum which could be detected.

Colour Tests. Schemes for the identification of alkaloids by means of colour reactions have been worked out by BAMFORD[1] and JACKSON[6]. This method has also been thoroughly investigated by FARMILO, LEVI, OESTREICHER and ROSS[5]. Inspite of the claims made for it, I do not consider this method as delicate or as reliable as the microcrystalline tests of CLARKE and WILLIAMS[3].

Identification of Aconitine by Paper Chromatography. n-Butanol/citric acid solvent system of CURRY and POWELL[4] using Whatman no. I paper buffered with 5% sodium dihydrogen citrate has been used for the separation of the alkaloid aconitine. Blue fluorescent spots were observed when the chromatogram was viewed under ultraviolet light of 253.7 nm fitted with a woods glass filter. The

fluorescent areas were marked and finally the paper was sprayed with potassium-chloro platinate reagent giving chocolate coloured spots at an R_f of 0.84. The sensitivity of the test for aconitine was found to be considerably less, being 5 μg.

Microcrystalline Tests. The hanging drop technique of CLARKE and WILLIAMS[3] was applied for the preparation of micro-crystals of the alkaloid obtained after elution from the chromatogram. Crystals in the form of rosetts were obtained by the reagent 1 sodium carbonate (5% solution) and 2 potassium permanganate (2 g of $KMnO_4$ in 100 ml of water + 5 drops syrupy phosphoric acid). The sensitivity of the test was 0.25 μg.

Ultra Violet Spectrophotometry. It was observed that the absorption maximum of a viscera extract for aconitine was to be found at 235 nm in 0.1 N sulphuric acid solution.

The results described in this paper were obtained using pure alkaloid aconitine.

I wish to express my gratitude to Dr. A. S. CURRY M.A., Ph.D. (Cantab.); F.R.I.C., F.R.A.S., under whose guidance this work was taken up at the Home Office, Forensic Science Laboratory, Harrogate, Yorks (U.K.). Thanks are also due to Dr. I. M. BARCLAY, Director, for his keen interest and much encouragement and to Dr. F. G. TRYHORN, D. Sc., F.R.I.C., Forensic Science Advisor to Home Office, for the facilities given to work in the Forensic Science Laboratories of the United Kingdom.

References

[1] BAMFORD: Poisons, Their Isolation and Identification. Churchill, London, 1947. — [2] BASTERO BEQUIRISTAIN, J. M.: Arch. med. exptl. (Madrid) **18**, 279 (1955). — [3] CLARKE, E. G. C., and M. WILLIAMS: J. Pharmac. Pharmacol. **7**, 255 (1955); cf. Z. analyt. Chem. **151**, 68 (1956). — [4] CURRY, A. S., and H. POWELL: Nature (London) **173**, 1143 (1954); cf. Z. analyt. Chem. **145**, 317 (1955). — [5] FARMILO, C. G., L. LEVI, P. M. L. OESTREICHER and R. J. ROSS: Bull Narcotica **4** (4), 16 (1952). — [6] JACKSON, K. E.: Ind. Engng. Chem., anal. Edit. **10**, 380 (1938); cf. Z. analyt. Chem. **125**, 384 (1943). — [7] MATHIS, C., and P. DUQUÉNOIS: Ann. pharmac. franç. **14**, 759 (1956); cf. Z. analyt. Chem. **160**, 208 (1958). — [8] PALMIERI, V. M., and C. ROMANO: Arch. ital. Sci. farmacol (3) **2**, 345 (1952).

Dr. S. N. TEWARI, 18/3A, The Mall, Kanpur (U.P.), India

Chemistry Department, Agra College, Agra

Quantitative Estimation of Ferric Iron by Arsenic Acid in Aqueous-Alcoholic Medium

By

TARA CHANDRA GUPTA and ABANI K. BHATTACHARYA

(Received September 19, 1960)

DEDE[1] observed by conductometry that fairly insoluble precipitates of ferric phosphato and arsenato complexes are formed by mixing concentrated solutions of ferric chloride with phosphoric and arsenic acids. In our previous communication[2] we have used this property with advantage in the volumetric estimation of Fe^{3+} in presence of hydrochloric acid with phosphoric acid in aqueous-alcoholic medium using

$K_4Fe(CN)_6$ or cupferron as external indicators. We have extended our studies further with arsenic acid and the observations are communicated through this paper.

Experimental

Standard solutions of ferric chloride and arsenic acid were prepared. Arsenic acid solution was standardised iodometrically.

Table. *10 ml of 0.1 M arsenic acid + 10 ml of ethyl alcohol per titration were used*

Strength of $FeCl_3$-soln. M	Calculated volume of $FeCl_3$-soln. required ml	Actual vol. of $FeCl_3$-soln. required ml		Percentage error %	
		$K_4Fe(CN)_6$ as indicator	cupferron as indicator	$K_4Fe(CN)_6$ as indicator	cupferron as indicator
0.2	5	4.9	4.9	2	2
0.133	7.5	7.4	7.4	1.66	1.66
0.1	10	9.8	9.8	2	2
0.066	15	14.7	14.7	2	2

$FeCl_3$ solutions were then titrated with arsenic acid solution using cupferron (0.5 ml of its 5% aqueous solution per test) or $K_4Fe(CN)_6$ (0.3 ml of its saturated solution per test) as another indicator to compare the results.

Discussion

From the results recorded in the Table it will be seen that the titrated values of $FeCl_3$ solutions are slightly lower than the calculated equivalent amount required. The percentage error is 2% too low, while in the case of phosphoric acid[2] it is 4% too low for the concentration range of 0.2 M to 0.066 M of $FeCl_3$ solution against 0.1 M arsenic acid and 0.1 M phosphoric acid solutions. The correction factor calculated from the observed readings of arsenic acid given in the Table comes out to be 1.02. By applying this factor the error falls within $\pm$ 0.5%. Hence the percentage of Fe^{3+} iron in ores dissolved in hydrochloric acid can be estimated directly with arsenic acid in aqueous-alcoholic medium.

Summary

The solubility of arsenato complexes with ferric chloride is considerably reduced by adding a non-aqueous solvent such as ethyl alcohol or acetone. As already had been done in the case of phosphoric acid[2] this property was availed of for the estimation of ferric iron directly with a standard solution of arsenic acid in aqueous nonaqueous medium using $K_4Fe(CN)_6$ or cupferron as external indicators. A slight discrepancy at the end point, however, exists but can be removed by applying a correction factor (1.02) determined from our observations.

References

[1] Dede, L.: Z. anorg. allg. Chem. **125**, 28 (1922). — [2] Gupta, T. C., and A. K. Bhattacharya: Z. analyt. Chem. **172**, 428 (1960).

Prof. A. K. Bhattacharya, Head of the Chemistry Department, Agra College, Agra (India)

Bericht über die Fortschritte der analytischen Chemie

II. Analyse anorganischer Stoffe

Über die photometrische Bestimmung von Mikromengen an Uran mit Arsenazo III berichten V. F. Lukjanov, S. B. Savvin und I. V. Nikolskaja[1]. Das vierwertige Uran bildet mit Arsenazo III[2] gefärbte Verbindungen in 4 n Salzsäure. Das Uran wird mit granuliertem Zink im Beisein von Ascorbinsäure reduziert. Die Empfindlichkeit beträgt 0,04 μg/ml und die untere Erfassungsgrenze in Erzen und dergleichen liegt bei 0,002%. Die meisten Elemente außer Thorium stören das Verfahren nicht; Zirkonium kann durch Oxalsäure selektiv maskiert werden. — *Ausführung.* Zur Aufstellung der Eichkurve gibt man in eine Reihe kleiner Kolben Lösungen mit 0, 4, 8, 15, 22, 30, 38 μg Uran, fügt je 5 ml 4 n Salzsäure, etwa 1 mg Ascorbinsäure und 5—6 Granalien Zink zu und läßt 7—10 min stehen. Hierauf überführt man (ohne das Zink) in 50 ml-Meßkolben, spült mit 4 n Salzsäure nach, versetzt mit 2 ml 0,05%iger wäßriger Lösung von Arsenazo III, füllt mit 4 n Salzsäure zur Marke auf und photometriert bei 670 nm (Rotfilter). — Von dem zu untersuchenden Erz zerlegt man 1,0—0,5 g mit Salzsäure und Wasserstoffperoxyd in der Hitze, nimmt den erkalteten Rückstand mit 4 n Salzsäure auf, filtriert in einen 100 ml-Meßkolben und ergänzt mit 4 n Salzsäure zur Marke. 5 oder 10 ml dieser Lösung werden wie bei Aufstellung der Eichkurve weiterbehandelt. Wenn die Probe Zirkonium enthält, fügt man der Lösung vor dem Reagenszusatz 2 ml 4%ige Oxalsäurelösung zu. Der gleiche Zusatz erfolgt in diesem Fall auch bei Aufstellung der Eichkurve.

[1] Ž. anal. Chim. **15**, 311—314 (1960) [Russisch]. (Mit engl. Zus.fass.) — [2] Savvin, S. B.: Dokl. Akad. Nauk. SSSR **127**, 1231 (1959); vgl. diese Z. **174**, 439 (1960). O. Gautsch

Über einen Kohlenmonoxydnachweis mit Palladiumchlorid in der Halbmikroanalyse von *Oxalaten, Formiaten, Hexacyanoferraten* usw. berichtet O. B. Hayes[1], wobei die störenden Einflüsse von reduzierenden Substanzen (H_2, H_2S und SO_2) und von HCl, Br_2, J_2 aus Halogenidbeimengungen ausgeschaltet werden. — *Ausführung.* 10 mg der Substanz werden im Reagensglas mit 10 Tr. konz. Schwefelsäure erwärmt. Auf ein kleines Stück Filterpapier gibt man 1 Tr. der 0,1%igen Palladium(II)-chlorid-Reagenslösung in 0,5%iger Salzsäure und hält es über das erhitzte Reagensglas. Eine blaugraue Färbung innerhalb von 1 min zeigt die Anwesenheit von CO an. H_2S, H_2 und SO_2 werden vorher mit verd. Schwefelsäure ausgetrieben. HCl, Br_2 und J_2 werden durch gelindes Erwärmen mit konz. H_2SO_4 vertrieben. Die Gelbfärbung durch NO mit $PdCl_2$-Lösung stört die Erkennung der blaugrauen Färbung auf dem Papier nicht.

[1] Mikrochim. Acta (Wien) **1960**, 366—368. Handsworth Techn. College, Birmingham (England). S. Prakash

Zum Nachweis und zur Bestimmung von Hydrazin und einigen seiner Derivate haben J. Prachenská und J. Zýka[1] von der Fähigkeit des Vanillins[2] Gebrauch gemacht, sich mit den oben genannten Substanzen in saurem Medium zu intensiv gelbgefärbten Vanillinazinen umzusetzen. — Zum Nachweis wird auf Filtrierpapier (Schl. & Sch., Blauband) zu 1 Tr. der zu untersuchenden wäßrigen Lösung eines

Hydrazinsalzes (nach dem Trocknen unter der IR-Lampe) 1 Tr. 1%iger Vanillinlösung (in 96%igem Äthanol) zugefügt und nach erneutem Trocknen 1 Tr. Salzsäurelösung (auch in 96%igem Äthanol) zugegeben. Gelbfärbung (bei größeren Hydrazinkonzentrationen gelber Niederschlag), die im UV-Licht gelb fluorescieren, sind für Hydrazin (Nachweisempfindlichkeit pD = 6,68), Semicarbazid (pD = 5,0) oder Phenylhydrazin (pD = 4,77) charakteristisch. Hydroxylamin, Harnstoff, Ammoniumsalze und Nitrate stören auch in großen Überschüssen nicht. p-Nitrophenylhydrazin gibt unter identischen Versuchsbedingungen eine orangegelbe Färbung, die besonders im UV-Licht deutlich sichtbar ist; die ähnliche, beim analytischen Umsatz des 2,4-Dinitrophenylhydrazins erhaltene orangegelbe Färbung fluoresciert nicht und erscheint deshalb im UV-Licht als ein schwarzer Fleck. Die Nachweisempfindlichkeiten dieser Reaktionen sind jedoch gering. — *Zur spektrophotometrischen Bestimmung von Hydrazin bzw. von Semicarbazid* werden 5—10 ml der zu analysierenden wäßrigen Probelösung im 25 ml-Meßkolben mit so viel Säure versetzt, daß die Säurekonzentration der Gesamtlösung etwa 3% bei Schwefelsäure (bzw. 1,5% bei Salzsäure, 2,5% bei Perchlorsäure, 5% bei Orthophosphorsäure, 20% bei Essigsäure) beträgt. Nach dem Abkühlen auf Raumtemperatur fügt man der Lösung 5 ml 2%ige Vanillinlösung (in Methanol) zu, ergänzt mit Wasser zur Marke und photometriert nach 15 min (beim Ansäuern mit Essigsäure nach 30 min) bei 420 nm (Blauviolettfilter). Auf gleiche Art wird ein Blindversuch ausgeführt. Die Eichkurven sind in den Konzentrationsbereichen von 1—10 μg Hydrazin bzw. von 1—10 mg Semicarbazid gerade. Hydroxylamin, Harnstoff, Ammoniumsalze und Nitrate stören die photometrische Bestimmung ebensowenig wie den qualitativen Nachweis.

[1] Chem. Průmysl **10**, 343—346 (1960) [Tschechisch]. (Mit engl. Zus.fass.) Lehrkanzel f. anal. Chem., Univ. Prag (ČSR). — [2] Wachsmuth, H.: J. Pharmac. Belgique (N. S.) 8, 561 (1953). M. Hřivnáč

Die Isotopenzusammensetzung des Sauerstoffs in Schwefelsäure untersuchen V. M. Smirnov und V. I. Karpunin[1] massenspektrometrisch. Dazu werden 0,03 ml 80%ige Schwefelsäure bis zu 0,05% verdünnt und mit 0,05 n $BaCl_2$-Lösung gefällt. Der Niederschlag wird abfiltriert, getrocknet und mit Spektralkohle im Quarzrohr bei 10^{-5} bis 10^{-6} mm Hg und 900—950° C reduziert. Der ^{18}O-Gehalt in dem entstandenen CO_2 und demnach auch in der Schwefelsäure ergibt sich aus der Formel Atom-% $^{18}O = 100/(2\,R + 1)$, in der R das Verhältnis der Peakhöhen der Massen 44 und 46 ist.

[1] Zavodskaja Laborat. **26**, 831 (1960) [Russisch]. Staatsinst. f. angew. Chem. O. Gautsch

Über die Reduktion von Vanadium(IV) und Uran(VI) mit Eisen(II)-ion in Catechinlösungen berichtet J. W. Miller[1]. Bei der Zugabe von Fe^{II}-Salz zu der ammoniakalischen Lösung eines Vanadyl- oder Uranylcatechinkomplexes in Gegenwart von überschüssigem Catechin erfolgt sofortige Reduktion zu V^{III} bzw. U^{VI}, so daß eine direkte potentiometrische Titration mit Fe^{II} möglich ist, die mit der Titration von zweiwertigem Co mit $FeCl_3$ in Gegenwart von 1,10-Phenanthrolin verglichen werden kann. So werden 5 ml 0,046 n Vanadatlösung mit 2400 mg Catechin und 60 ml einer Lösung, die 1 m an NH_4Cl, 1 m an Ammoniak und 0,1 m an Na_2SO_3 ist, versetzt und mit 0,0926 n Eisen(II)-salzlösung titriert. 2 ml 0,131 n Uranylacetatlösung werden bei sonst gleichen Bedingungen mit 0,0926 n Eisen(II)-salzlösung titriert. — Das Reduktionspotential des Eisen(II)-Catechin/Eisen(III)-Catechinkomplexes beträgt bei p_H 9,5 und Verwendung einer Ag/AgCl-Elektrode gegen die Quecksilberbodenanode — 0,97 Volt. V^{IV} und U^{VI} können nicht neben-

einander titriert werden, Vanadium muß vor der Titration des Uran entfernt werden. Die weitere Verwendung des Reagenses wird noch untersucht, die polarographischen Ergebnisse werden an anderer Stelle veröffentlicht.

[1] Talanta (London) **4**, 292—293 (1960). Res. Div. Phillips Petroleum Comp., Bartlesville, Oklahoma (USA). LISELOTT JOHANNSEN

In einer Studie über die Fällung von Seleniger Säure mit Schwefeldioxid kommen E. R. CALEY und C. L. HENDERSON[1] zu folgenden Ergebnissen. Die Fällung erfolgt am besten in 5,5 m Schwefelsäure bei 80—90° C mit 6%iger Schwefliger Säure. Dabei ist außerdem festzustellen, daß die chemische Zusammensetzung der Säure wenig Einfluß auf die Empfindlichkeit hat. Diese hängt nur vom p_H der Lösung ab. Die Unterscheidung kleiner Mengen an Seleniger Säure von Selensäure ist auf diese Art nicht möglich. Bei Verwendung von Salzsäure wird Selensäure in stark saurem Medium durch Chloridionen reduziert. Bei der Untersuchung von Selensäure unter den gleichen Bedingungen wie Selenige Säure, zeigt es sich, daß 0,01 m Lösungen die Fällung noch geben, in 0,001 m Lösungen die Fällung aber unterbleibt. In Gegenwart von Wasserstoffperoxid, das häufig zur Herstellung von Selensäure verwendet wird, unterbleibt die Fällung mit SO_2 meist. Der wahrscheinliche Grund dafür ist, daß die Schweflige Säure vom Wasserstoffperoxid oxidiert wird, ehe sie mit den Selenverbindungen reagieren kann.

[1] Analyt. Chemistry **32**, 975—978 (1960); McPherson Chem. Lab., Ohio State Univ. Columbus Ohio (USA). R. HÖNIGSCHMID-GROSSICH

Mikromengen Bromid in Gegenwart von Quecksilber(II)-ionen bestimmen H. J. V. TYRRELL und B. A. DOWSON[1] potentiometrisch mit Silbernitrat, nach Ausschütteln des Quecksilbers mit Dithizon in Chloroform. Die E.M.K. wird mit einer amalgamierten Silberdrahtelektrode in der Lösung und einer Kalomelbezugselektrode, die über eine Ammoniumnitrat-Agarbrücke mit der Lösung verbunden ist, gemessen. — *Arbeitsweise.* 10 ml einer 1 n Perchlorsäurelösung, die $2 \cdot 10^{-4}$ bis $5 \cdot 10^{-4}$ m an NaBr ist und $Hg(ClO_4)_2$ in einem Verhältnis von Hg^{2+} zu $Br^- = 1:2$ enthält, werden mit 20 ml einer Dithizon-Chloroformlösung geschüttelt. Ein 50%iger Überschuß an Dithizon wird angewendet. Die Chloroform-Dithizonlösung enthält 1% 6 n Essigsäure zur Stabilisierung des Quecksilber-Dithizonkomplexes. Nach Trennung der Phasen wird die wäßrige Schicht mehrmals mit Chloroform ausgeschüttelt und eine gewogene Menge (2—7 g) mit 0,0671 n oder 0,0255 n $AgNO_3$-Lösung aus einer 0,1 ml-Ultramikrobürette titriert. Ein plötzlicher Anstieg der E.M.K. zeigt den Endpunkt an. Der Fehler beträgt bei Bromidmengen zwischen 100 und 200 μg und Konzentrationen von 10^{-4} m höchstens $\pm$ 0,8%.

[1] Analyst **85**, 528—529 (1960). Dep. Chem., Univ. Sheffield (England). R. HÖNIGSCHMID-GROSSICH

Für die photometrische Titration von Jodid, auch in Anwesenheit von Jod, Bromion und Chlorion geben Y. TANASE und S. SHIMOMURA[1] folgende *Arbeitsanweisung.* Man säuert Kaliumjodidlösungen von der Konzentration etwa 0,001 m mit 2—15% Schwefelsäure an, stellt das Photometer auf Wellenlänge 290 nm, dem Absorptionsmaximum des Perjodidions (J_3^-) ein und gibt in kleinen Anteilen 0,001 n Kaliumpermanganatlösung zu. Das hierbei zunächst freiwerdende Jod bildet mit überschüssigem Jodid J_3^--Ionen, was sich durch starkes Ansteigen der UV-Absorption bei der genannten Wellenlänge ausdrückt. Nach Erreichen des Gleichgewichtes Jodid:J_2 bewirkt weiteres Freiwerden von Jod ein Absinken der Absorption und erreicht ein Minimum, wenn das gesamte J^- in J_2 übergeführt, also

der Äquivalenzpunkt erreicht ist. Die Anwesenheit von freiem Jod, Bromion und Chlorion stört die Titration nicht, dagegen läßt sich diese in Gegenwart von Äthanol nicht ausführen.

[1] J. pharmac. Soc. Japan. **80**, 520—524 (1960) [Japanisch]. (Nach engl. Zus.fass. ref.) Fac. Pharmac., Tokushima Univ. (Japan). K. Söllner

Y. Tanase und S. Shimomura[1] fanden bei der *photometrischen Titration von Kaliumjodid bei 290 nm* (vgl.[2]) mit 0,002 m Kaliumpermanganatlösung, daß die Äquivalenzpunkte von der Natur der zugesetzten Säure abhängig sind. Beim Versetzen der Titrationslösung mit Schwefelsäure, Phosphorsäure oder Essigsäure entspricht 1 ml 0,002 m $KMnO_4$-Lösung 2 ml 0,001 m Kaliumjodidlösung. Ist jedoch Salzsäure zugegen, so tritt der Knickpunkt der Titrationskurve auf, wenn sich die Mengen 0,001 m KJ und 0,002 m $KMnO_4$ wie 1:1 verhalten. Titriert man 0,001 m KJ-Lösung mit 0,001 m Kaliumjodatlösung, so ist das Verhältnis der äquivalenten Lösungsmengen in Gegenwart von Schwefelsäure oder Phosphorsäure 5:1, in Gegenwart von Salzsäure jedoch 2:1. Da jedoch in salzsaurem Medium zu niedrige Werte erhalten werden, ist es zweckmäßig, die Titrationen in schwefelsaurem Medium durchzuführen, und zwar bei Anwesenheit von Chlorid oder Bromid mit Kaliumpermanganatlösung, bei Anwesenheit von Chlorid, Bromid, Jod oder in alkoholhaltigen Lösungen mit Kaliumjodatlösung.

[1] J. pharmac. Soc. Japan. **80**, 625—628 (1960) [Japanisch]. (Nach engl. Zus.fass. ref.) Fac. Pharmac., Tokushima Univ. (Japan). — [2] J. pharmac. Soc. Japan **80**, 520 (1960); vgl. vorstehendes Referat. K. Söllner

---

III. Analyse organischer Stoffe

2. Qualitative und quantitative Analyse

Zur Identifizierung und Bestimmung von N-Alkyl(aryl)-quecksilbergruppen in organischen Verbindungen haben B. Hetnarski und K. Hetnarska[1] von dem Umsatz[2] dieser Substanzen mit heterocyclischen Mercaptanen (wie z. B. *2-Mercaptobenzthiazol, 2-Mercaptobenzoxazol, 2-Mercaptobenzimidazol*) zu S-Alkyl(aryl)-quecksilberverbindungen Gebrauch gemacht. Die Reaktionen verlaufen nach dem Schema: Z-SH $\xrightarrow{\text{N-HgR}}$ Z-S-HgR (Z ist der heterocyclische Rest, R die Alkyl- bzw. Arylgruppe). Die praktisch quantitativ gebildeten S-Quecksilberderivate kristallisieren aus dem Reaktionsgemisch durch Wasserzugabe aus, während das N-Fragment der ursprünglichen N-Quecksilbersubstanz durch Bildung eines wasserlöslichen Salzes in die wäßrige Phase übergeht. Die auf diese Art erhaltenen S-Quecksilberverbindungen stellen reine Substanzen dar, die sich ohne zusätzliches Umkristallisieren zur Identifizierung der quecksilberorganischen Gruppen und auch zur quantitativen Bestimmung eignen (eine umfassende Zusammenstellung der Reaktionsprodukte samt Angaben der Schmelzpunkte ist dem Original beigefügt). — *Ausführung. Zur Identifizierung* wird etwa 0,001 Mol der zu untersuchenden N-Alkyl(aryl)-quecksilberverbindung in 8—20 ml wasserfreiem Äthanol gelöst und mit der stöchiometrischen Menge des Mercaptans versetzt. Die erhaltene Lösung wird 5 min im Sieden erhalten, dann mit der stöchiometrischen Menge Natriumäthanolat (in 3 ml wasserfreiem Äthanol) versetzt und zum Schluß mit Wasser bis zur beständigen Trübung verdünnt. Der auskristallisierte Niederschlag wird abfiltriert und nach Durchwaschen mit Wasser zur Identifizierung der ursprünglichen N-Hg-Gruppe benutzt. — Zur quantitativen *Hg-Bestimmung in organischen N-Hg-Verbindungen* wird etwa 0,1 g der zu analysierenden Substanz mit 25 ml der 0,1 n äthanolischen Lösung des Na-Salzes von 2-Mercaptobenzthiazol versetzt.

Der entstandenen Lösung werden in der Siedehitze 200 ml gesättigte wäßrige NaCl-Lösung zum Fällen der S-Hg-Verbindung zugefügt. Der ausgeschiedene Niederschlag wird in der Kälte abfiltriert, auf dem Filter mit 200 ml verdünnter wäßriger NaCl-Lösung (1:1) gewaschen, das Filtrat samt der Waschflüssigkeit wird zur Bestimmung des Mercaptanüberschusses[3] mit 10 ml 1%iger Na-Acetatlösung und 5 ml Stärkelösung versetzt und darauf mit 0,10 n Jodlösung titriert. Beim parallel vorgenommenen Blindversuch werden 25 ml der 0,01 n äthanolischen Lösung des Na-Salzes von 2-Mercaptobenzthiazol auf die gleiche Art titriert. Die Ergebnisse sind mit einem relativen Fehler von $\pm$ 0,3% reproduzierbar; die Analysendauer beträgt 2 Std.

[1] Roczn. Chem. **34**, 457—463 (1960) [Polnisch]. (Mit dtsch. Zus.fass.) Inst. f. organische Synthesen, Akad. Wiss. Warszawa (Polen). — [2] LEHMAN, J. F., L. P. BARRACK u. R. A. LEHMAN: Science **113**, 410 (1951). — [3] BLÖCKINGER, G.: Chem. Zvesti **6**, 340 (1957); vgl. diese Z. **161**, 218 (1958). M. HŘIVNÁČ

Bestimmung der Alkoholtension von Äthanol-Wasser-Zinkchloridlösungen. Über den Einfluß des $ZnCl_2$ auf die Äthanoltension im System Äthanol-Wasser berichten E. SCHULEK, E. PUNGOR, J. TROMPLER und L. I. KONKOLY THEGE[1]. Es werden titrimetrische Analysen der Dampfphase auf den Äthanolgehalt als auch Viscositätsmessungen der flüssigen Phase bei Zusatz von $ZnCl_2$ (Molenbrüche von 0,01—0,1) durchgeführt. Der ermittelte Einfluß des $ZnCl_2$ ist im ganzen ähnlich wie beim Calciumchlorid[2] und wird auf Bildung von Aquo- bzw. Alkoholatokomplexen der Ionen zurückgeführt.

[1] Mikrochim. Acta (Wien) **1960**, 405—408. Inst. anorg. anal. Chem., L. Sötoos-Univ., Budapest. — [2] SCHULEK, E., E. PUNGOR, J. TROMPLER u. L. I. KONKOLY THEGE: Mikrochim. Acta (Wien) **1959**, 706; vgl. diese Z. **174**, 370 (1960). S. PRAKASH

Über die Bestimmung von kleinen Mengen Aminen mit Hilfe von Kationitpapier[1] berichten A. LEWANDOWSKI und A. JARCZEWSKI[2]. — *Allgemeine Arbeitsweise.* Das nach[1] hergestellte Papier mit 10 bzw. 2% eingebautem Kationenaustauscher in der Säureform (auf Basis Phenolsulfonsäure) wird in Streifen von 80×10 mm geschnitten. Von der Probelösung sowie von 5 Standard-Aminlösungen verschiedener Konzentration gibt man je 1 ml in die Löcher einer Tüpfelplatte. Die Kationitpapierstreifen werden mit 2—3 mm breiten Dochten aus Whatman-Papier Nr. 1 verbunden und diese in die Lösungen eingetaucht. Die durch das Papier wandernde Flüssigkeit wird durch ein Stückchen Lignin am oberen Ende des Streifens aufgesaugt. Es ist auch möglich, eine horizontale Arbeitsweise nach[3] vorzunehmen. Das ganze System befindet sich in einer geschlossenen Glaskammer. Nachdem die Lösungen die Streifen passiert haben, gibt man auf die Tüpfelplatte je 2 Tr. Wasser oder verd. Säure vom gleichen p_H-Wert wie die verwendeten Lösungen, um Reste von Amin aus den Dochten und den unteren Zonen des Papiers auszuwaschen. Anschließend werden die Papierstreifen mit einem üblichen Aminreagens besprüht und getrocknet. Die gefärbten Flecken werden mit Hilfe von Transparent-Millimeterpapier ausgemessen. Durch Auftragen der Zonenflächen gegen die Aminkonzentration der Standardlösungen resultieren Eichkurven, die zum Auswerten der unbekannten Proben herangezogen werden. — Eine Reihe von *aliphatischen* und *aromatischen Aminen* wurden mit einem Fehler von 1—3% bestimmt.

[1] LEWANDOWSKI, A., u. H. WITKOWSKI: Pol. Pat. 38801 (1955). — [2] Talanta (London) **4**, 174—177 (1960). Dep. General Chem., Univ. Poznań (Polen). — [3] LEWANDOWSKI, A.: Chem. analit. **3**, 1049 (1958); vgl. diese Z. **171**, 457 (1959/60). H. GARSCHAGEN

Eine Möglichkeit zur Trennung von „kritischen" Paaren der Fettsäuren bei der Papierchromatographie besteht nach A. JOVTSCHEFF und A. POPOFF[1] darin, die ungesätt. Fettsäuren in ihre Bromacetoxylierungs-Addukte überzuführen. Diese

haben beim anschließenden Chromatographieren nach den Angaben von H. P. KAUFMANN u. Mitarb.[2] auf Grund ihrer größeren Polarität eine bessere Löslichkeit in der polaren (mobilen) als in der unpolaren (stationären) Phase und deshalb größere R_f-Werte als die entsprechenden gesätt. Fettsäuren. Auf diese Weise können z. B. die „kritischen" Paare *Myristinsäure-Linolsäure, Palmitinsäure-Ölsäure* und *Arachinsäure-Erucasäure* getrennt werden. — *Durchführung der Bromacetoxylierung.* 0,12—0,15 g Monoenfettsäuren oder 0,1 g Linolsäure werden in einem 300 ml-Jodkolben mit 25 ml N-Bromsuccinimidlösung (18 g in 1 l Eisessig) bis zur Auflösung geschüttelt und 1 Std (Monoenfettsäuren) bzw. 12—18 Std (Linolsäure) bei Zimmertemperatur ins Dunkle gestellt. Man versetzt mit 25 ml 10%iger Kaliumjodidlösung sowie 100 ml Wasser und nimmt das ausgeschiedene Jod mittels Natriumthiosulfatlösung weg. Nach Extrahieren mit Äther, Waschen und Abdestillieren des Äthers werden die hergestellten bromacetoxylierten ungesätt. Fettsäuren 2%ig in Benzol gelöst und 0,01—0,02 ml nach[2] auf mit Undecan oder Petroleum (Kp 185—200° C) imprägniertem Papier chromatographisch untersucht. Das Anfärben der Flecken erfolgt durch Besprühen mit Kupferacetatlösung und anschließender Behandlung mit Kaliumhexacyanoferrat(II)-lösung oder Rubeanwasserstofflösung[2,3]. Unter diesen Bedingungen geben alle gesätt. und ungesätt. Fettsäuren sowie die bromacetoxylierten ungesätt. Fettsäuren sehr gut angefärbte braunrote Flecken. Die Anfärbung kann auch mit Rhodamin B-Lösung[4,5] durchgeführt werden, wobei neben den Flecken der gesätt. und ungesätt. Fettsäuren besonders deutlich die Flecken der bromacetoxylierten ungesätt. Fettsäuren angefärbt werden (weiße Flecken auf rosa Grund). In UV-Licht fluorescieren die Flecken der Fettsäuren bläulich auf rötlichem Grund.

[1] Dokl. bolgar. Akad. Nauk **13**, 319—322 (1960). Chem. Inst., Bulgar. Akad. Wiss., Sofia (Bulgarien). — [2] KAUFMANN, H. P., u. W. H. NITSCH: Fette u. Seifen **56**, 154 (1954); vgl. diese Z. **146**, 115 (1955). — [3] KAUFMANN, H. P., H. SCHNURBUSCH u. Z. E. SHOEV: Fette u. Seifen **62**, 1 (1960). — [4] HAIS, M.: Handbuch der Papierchromatographie, I. Grundlagen und Technik, Jena, 1958. S. 243. — [5] KAUFMANN, H. P., u. W. H. NITSCH: Fette u. Seifen **58**, 234 (1956); vgl. diese Z. **157**, 450 (1957). H. GARSCHAGEN

Die quantitative Trennung von Fettsäuren und unverseifbaren Anteilen gelingt nach H. G. SAMMONS und S. M. WIGGS[1] durch Adsorption an Aluminiumoxyd unter Verwendung von Petroläther als Lösungsmittel. Die hierbei quantitativ adsorbierten Fettsäuren werden in situ in ihre Methylester übergeführt, die anschließend mit Äther eluiert und gaschromatographisch untersucht werden können. — *Arbeitsweise.* Man verseift die Probe mit alkoholischer Kalilauge, setzt die Fettsäuren mit Salzsäure frei und extrahiert mit Petroläther. Das in wenig Petroläther (KP 40—60° C) gelöste Gemisch von freien Fettsäuren und Unverseifbarem wird für je 25 mg Fettsäure mit 1 g Aluminiumoxyd (für Chromatographie, British Drug Houses Ltd.) versetzt und einige Minuten geschüttelt. Die überstehende Flüssigkeit wird durch ein Filter dekantiert und das Aluminiumoxyd 4mal mit Diäthyläther extrahiert. Die vereinigten Filtrate werden zur Trockne gedampft und die *unverseifbaren Anteile* durch Auswägen bestimmt. — Das Aluminiumoxyd wird nach Abdunsten des Äthers mit 1%iger methanolischer Salzsäure bedeckt und in einem verschlossenen Gefäß über Nacht bei 37° C stehen gelassen. Die methanolische Lösung wird filtriert und der Rückstand mit Äther gewaschen. Die vereinigten Filtrate werden im Vakuum bei niedriger Temperatur eingedampft und der Rückstand, der etwas Aluminiumchlorid enthält, wird sorgfältig mit Petroläther ausgezogen. Die Lösung wird über wenig Natriumsulfat getrocknet, nach Filtrieren eingedampft und die zurückbleibenden Fettsäuremethylester ausgewogen. Diese können anschließend gaschromatographisch untersucht werden. — Bei Test-

analysen wurden von Unverseifbarem und Fettsäuren mehr als 90% wiedergefunden. Verff. beschreiben die *Bestimmung der Fettsäuren in Faeces, Nahrungsmitteln und Serum*. Der tatsächliche Arbeitsaufwand für eine Analyse beträgt etwa 5 Std.

[1] Analyst **85**, 417—418 (1960). Metabolic Res. Unit, Little Bromwich General Hosp. Birmingham (England). H. GARSCHAGEN

Die Trennung von α- und β-Elaeostearinsäure durch Harnstoffeinschlußverbindungen wird von G. RANKOFF und S. SPASSOV[1] untersucht. Die β-Elaeostearinsäure weist eine bedeutend höhere Fähigkeit zur Bildung von Harnstoffaddukten als die α-Elaeostearinsäure auf. Durch mehrmalige Fraktionierung mit 95%igem Äthanol kann die β-Form als Einschlußverbindung rein isoliert werden, während dies für die α-Form nicht möglich ist.

[1] Dokl. bolgar. Akad. Nauk **13**, 295—298 (1960). Chem. Inst. d. Bulgarischen Akademie der Wissenschaften, Sofia (Bulgarien). H. GARSCHAGEN

Oxalate neben Chrom(III)-ionen bestimmt V. F. SAKSIN[1] durch Titration mit manganiger Säure (H_2MnO_3), welche durch Zugabe eines Überschusses von Mangan(II)-sulfat zu 0,1 n Kaliumpermanganatlösung gewonnen wird. Zu einer genau abgemessenen Menge 0,1 n KMO_4-Lösung gibt man einen Überschuß Mangan(II)-sulfat, läßt 5 min stehen und fügt dann 15—20 ml 2 n Schwefelsäure und die zu untersuchende Probelösung hinzu, welche Oxalat- und Chrom(III)-ionen enthält. Die Lösung wird 20—25 min zum Sieden erhitzt und nach Erkalten mit 20%iger Kaliumjodidlösung im Überschuß versetzt. Das freigewordene Jod wird mit 0,1 n Thiosulfatlösung titriert. Die mitgeteilten Analysenwerte (8,8—88 mg $C_2O_4^{2-}$/20 ml) zeigen Fehler von maximal 1,3%.

[1] Zavodskaja Laborat. **26**, 546—547 (1960) [Russisch]. Technol. Inst. Jaroslav (UdSSR). H. WUNDERLICH

Ein Verfahren zur unmittelbaren jodometrischen Bestimmung von Fructose über den bei der Oxydation mit Perjodsäure gebildeten Aldehyd beschreiben L. MAROS und E. SCHULEK[1] in Fortsetzung früherer Untersuchungen[2]. Die Oxydation verläuft in 2% Phosphorsäure und 40—50% Alkohol enthaltender Lösung rasch und eindeutig. Es entstehen aus 1 Mol Fructose 2 Mole Formaldehyd, die mit der Sulfit-Cyanidmethode der Verff. gemessen werden. — *Ausführung.* 10 ml einer 40—50 mg Fructose enthaltenden Lösung werden in einem 200 ml-Jodzahlkolben mit 2 ml 20%iger Phosphorsäure, 10 ml Alkohol und 5—6 ml 0,3 m Perjodsäurelösung gemischt. Nach 30 min wird 1,5 m Natriumsulfitlösung tropfenweise zugegeben, bis die Jodfarbe verschwunden ist. Dann werden noch 0,5—0,7 ml der Lösung im Überschuß zugefügt. Nach Zugabe von 1—2 Tr. Methylrot wird die Lösung mit 20%iger Natronlauge schwach alkalisiert, mit 10%iger Essigsäure neutralisiert und noch mit 1 ml Überschuß dieser Säure versetzt. Die erkaltete Lösung wird mit 5—10 ml Pentan überschichtet und auf etwa 70 ml verdünnt; nach 30 min wird die überschüssige schweflige Säure entfernt, indem man zunächst mit 5%iger Jodlösung oxydiert, bei Annäherung des Endpunktes wird mit 0,1 n Jodlösung in Gegenwart von Stärke auf Bräunlichblau titriert. Nun werden 3 ml 20%ige Natronlauge und 0,2—0,3 g Kaliumcyanid zugegeben, nach 3—5 min wird die Lösung mit 10%iger Salzsäure neutralisiert, mit 1 ml angesäuert und schließlich mit 0,1 n Jodlösung auf Bräunlichblau titriert. 1 ml 0,1 n Jodlösung entspricht 4,504 mg Fructose. Die Genauigkeit beträgt ± 0,5%.

[1] Magyar Kémiai Folyóirat **66**, 197—199 (1960) [Ungarisch]. (Mit dtsch. Zus.fass.) Acta chim. Acad. Sci. hung. **22**, 359—365 (1960). Inst. für Anorgan. u. Analyt. Chem. d. Univ. Budapest. — [2] Acta chim. Acad. Sci. hung. **21**, 91—96 (1959); vgl. diese Z. **176**, 143 (1960) J. PLANK

Der Nachweis von Phosphatestern auf Papierchromatogrammen. F. E. G. Harrap[1] verbesserte die üblicherweise zum Nachweis z. B. von *Fructose-1,6-diphosphat*, *Glucose-1-phosphat*, *Glucose-6-phosphat* und *Phytinsäure* verwendete Methode, die auf der Hydrolyse der Ester zu Phosphorsäure, Bildung eines Molybdatkomplexes und Reduktion dieses Komplexes durch Schwefelwasserstoff oder UV-Bestrahlung zu der intensiv blauen Verbindung beruht, und bei der viele natürlich vorkommenden Säuren stören. — *Ausführung.* Das lufttrockene Filterpapier wird in ein Gemisch aus je 5 ml 60%iger Perchlorsäure und 20%iger Ammoniummolybdatlösung, 10 ml 1 n Salzsäure und 80 ml Aceton getaucht, 5 min an der Luft getrocknet, UV-bestrahlt und sofort in 2,5%ige α-Benzoinoximlösung in Methanol getaucht und wieder getrocknet; das α-Benzoinoxim bildet mit Molybdän in saurem Medium einen weißen Niederschlag als Hintergrund. 1% Citronen-, Wein- und Ascorbinsäure stören nicht.

[1] Analyst **85**, 452 (1960). Levington Res. Station, Ipswich, Suffolk (England). Liselott Johannsen

Über Farbreaktionen von 3,5-Dinitro-o-toluamid und verwandten Verbindungen mit aliphatischen Diaminen berichten G. N. Smith und M. G. Swank[1]. Die beim Zusammengeben der Komponenten in N,N-Dimethylformamidlösung entstehenden Färbungen besitzen im allgemeinen 2 Absorptionsmaxima im Bereich 350—450 bzw. 500—600 nm. Verschiedene Faktoren, die Einfluß auf die Reaktion ausüben, wie Art des Diamins und des Lösungsmittels, Aminkonzentration sowie die Stabilität der Komplexe werden näher untersucht.

[1] Analyt. Chemistry (Easton, Pa.) **32**, 978—981 (1960). Agric. Chem. Res., The Dow Chemical Co., Midland, Mich. (USA). H. Garschagen

Untersuchungen über die Infrarotspektren von Tetralinverbindungen nehmen T. Momose, Y. Ueda und H. Yano[1] vor. An Hand der Infrarotspektren von 61 Verbindungen konnten die Verff. zeigen, daß die Deformationsschwingungen der abstehenden CH-Gruppen allgemein im gleichen Frequenzbereich wie die der entsprechenden Benzolreihe erscheinen. Nur mit wenigen Ausnahmen werden ihre Frequenzen durch Substituenten regulär verschoben. Alle Verbindungen mit einer isolierten *CH-Gruppe* im *aromatischen Ring* zeigten eine ziemlich starke Absorptionsbande im 800 cm^{-1} Bereich. *Carbonyl-* oder *Hydroxylgruppen* in peri-Stellung im Tetralon sind stark an Chelatbindungen beteiligt und zeigen eine Frequenzverschiebung in den Streckschwingungen.

[1] Talanta (London) **3**, 65—71 (1959). Pharmac. Inst., Med. Fac., Univ. Kyushu (Japan). H. Garschagen

Über die Fehler bei der Bestimmung von Anthracen nach der Chlorbenzol-Verteilungsmethode berichtet E. Funakubo[1] in Fortsetzung früherer Arbeiten[2,3]. Die Methode wird mit anderen Verfahren verglichen und die Genauigkeit der mit ihr erhaltenen Bestimmungswerte in Abhängigkeit von den Gegebenheiten der laboratoriumsmäßigen Durchführung mathematisch diskutiert.

[1] Brennstoff-Chem. **41**, 243—246 (1960). Chem. Inst. Techn. Fak. Univ. Osaka (Japan). — [2] Funakubo, E., Y. Matsumoto, M. Fujiura, I. Kawanishi u. S. Hiroike: Brennstoff-Chem. **40**, 377 (1959); vgl. diese Z. **175**, 294 (1960). — [3] Funakubo, E., Y. Matsumoto u. I. Kawanishi: Brennstoff-Chem. **41**, 46 (1960); vgl. diese Z. **178**, 57 (1960). H. Garschagen

Eine weitere Diskussion der Fehler in den Bestimmungswerten bei der quantitativen Exaktbestimmung von Anthracen nach der Xylol-Abdestillationsmethode bringen E. Funakubo, H. Taniguchi und I. Kawanishi[1]. Es werden Formeln,

Korrekturgrößen, Fehlergrenzkurven sowie Meß- und Fehlertabellen denen gegenübergestellt, die sich nach der Methode von SCHMIDT ergeben.

[1] Brennstoff-Chem. **41**, 308—312 (1960). Chem. Inst. Techn. Fak., Univ. Osaka (Japan). R. FRESENIUS

Trennung von Nitrophenolen. Mit Hilfe der Papierchromatographie und der Papierelektrophorese trennen W. FUNASAKA und T. KOJIMA[1] *p-Nitrophenol* (I), *2,4-* (II) und *2,6-Dinitrophenol* (III) und *2,4,6-Trinitrophenol* (IV) voneinander. Bei der papierchromatographischen Trennung wird entweder auf mit Citratpuffer imprägniertem Papier mit pufferhaltigem Amylalkohol-Benzol-Gemisch getrennt, oder auf mit Acetatpuffer (p_H 4; 0,5 m an Essigsäure) imprägniertem Papier mit Amylalkohol-Benzol-Essigsäure (4:1:5). Die R_f-Werte betragen im letzten

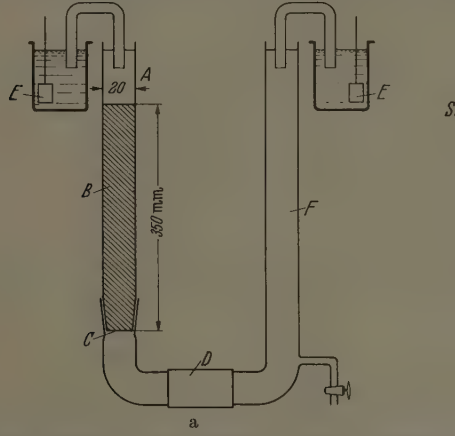


Abb. 1. Säulenelektrophorese nach FUNASAKA u. KOJIMA. a Apparatur. *A* Glasrohr 20 × 400 mm; *B* Cellulosepulver; *C* Fritte; *D* Gummischlauch; *E* Elektrode; *F* Pufferlösung. b Trennung der Nitrophenole

System I: 0,93; II: 0,52; III: 0,36; IV: 0,10. Die elektrophoretische Trennung ist am erfolgreichsten in Acetatpuffer von p_H 3,2—3,6. Die Wanderungsweiten betragen auf 10 cm langen Streifen nach 1,5 Std bei 500 V für I: 2,0—2,5; II: 4,0—5,1; III: 5,5—7,1; IV: 8,9—9,0. Die Bestimmung und Abtrennung von 2,6-Dinitrophenol und 2,4,6-Trinitrophenol aus 2,4-Dinitrophenol kann mit Hilfe der Säulenelektrophorese (Abb. 1a u. b) vorgenommen werden. Es können noch 0,25% 2,6-Dinitrophenol und 2,4,6-Trinitrophenol bestimmt werden.

[1] Jap. Analyst **9**, 33—37 (1960) [Japanisch]. (Nach engl. Zus.fass. ref.) Dep. Ind. Chem., Fac. Engng., Kyoto Univ. (Japan). MARGOT ZIMMERMANN

Zur direkten photometrischen Titration von aromatischen Aminen verwenden C. A. REYNOLDS, F. H. WALKER und E. COCHRAN[1] Essigsäureanhydrid in Pyridin als Titranden. Zur Endpunktserkennung wird die Lichtabsorption des Amins im UV-Bereich (je nach Absorptionsmaximum des Amins bei 310—370 nm) in Abhängigkeit von der Menge Acetylierungsmittel gemessen und der Äquivalenzpunkt aus dem Kurvenvorlauf graphisch ermittelt. Als Lösungsmittel wird reinstes Pyridin (100 ml) verwendet, welches an einer mit Molekularsieb (4 Å) gefüllten Säule getrocknet und durch Einleiten von getrocknetem Salzsäuregas auf eine

HCl-Konzentration von ~ 0,23 m eingestellt wurde. Titriert wird unter magnetischem Rühren in einer 125 ml- Glasküvette aus einer 5 ml- Mikrobürette mit einer ~ 0,001 m Essigsäureanhydridlösung im getrockneten Pyridin, die gegen reinstes Anilin standardisiert wurde. — Unsubstituierte sowie mit Alkyl, Alkoxyl, Hydroxyl und Halogen substituierte aromatische Amine können mit einer durchschnittlichen Abweichung von 0,6 bzw. 0,8% bestimmt werden. Alkohole, Phenole und aliphatische Amine stören nicht.

[1] Analyt. Chemistry **32**, 983—984 (1960). Dep. Chem., Univ. Kansas, Lawrence, Kan. (USA). H. Garschagen

Über die Chromatographie von polycyclischen aromatischen Kohlenwasserstoffen an partiell acetylierter Cellulose berichtet T. M. Spotswood[1] in Fortsetzung einer früheren Arbeit[2]. Zur Lokalisierung der getrennten Komponenten wird vom Verf. eine Modifikation der von R. Markham und J. D. Smith[3] beschriebenen Photoprint-Technik herangezogen. Die Identifizierung von Komponenten ist dadurch möglich, daß man von einer ausreichenden Zahl von Chromatogrammen Extrakte gewinnt, die anschließend einer Mikrosublimation unterworfen werden. Zur Trennung von größeren Substanzmengen bietet sich die Säulenchromatographie mit acetyliertem Cellulosepulver an. Zum Eluieren eignen sich Systeme wie Äthanol-Benzol-Wasser (17:4:1), Äthanol-Toluol-Wasser (17:4:1) und Methanol-Toluol-Wasser (10:1:1). Die Herstellung von definiert zusammengesetztem acetyliertem Papier und Cellulosepulver wird in der Originalarbeit beschrieben. Sie entspricht etwa der früher angegebenen[2].

[1] J. Chromatogr. (Amsterdam) **3**, 101—110 (1960). Dep. Org. Chem., Univ. Adelaide, S. A. (Australien). — [2] Spotswood, T. M.: J. Chromatogr. (Amsterdam) **2**, 90 (1959); vgl. diese Z. **172**, 216 (1960). — [3] Biochemic. J. **45**, 294 (1949); vgl. diese Z. **135**, 281 (1952). H. Garschagen

Das thermische Verhalten von Chinoliniummolybdophosphat haben W. W. Wendlandt und W. M. Hoffman[1] auf der Thermowaage und durch differentielle thermische Analyse untersucht. Die Versuche auf der Thermowaage zeigen, daß der an der Luft oder im Vakuum bei Raumtemperatur getrocknete Niederschlag zwischen 107° und 155° C unter Verlust von etwa 1 Mol Wasser in die wasserfreie Verbindung $(C_6H_7N)_3H_3PO_4 \cdot 12\,MoO_3$ übergeht, die dann bis 370° C keinen weiteren Gewichtsverlust mehr erleidet. Oberhalb dieser Temperatur erfolgt rascher Abbau zu $P_2O_5 \cdot 24\,MoO_3$, dessen Zusammensetzung bei etwa 500° C erreicht wird. Bei gravimetrischen Bestimmungen kann also irgendeine Temperatur zwischen etwa 150° und 300° C gewählt werden, um den Niederschlag von Chinoliniummolybdophosphat in die wägbare wasserfreie Form überzuführen. 20 min langes Erhitzen genügt meist, um Gewichtskonstanz zu erreichen. Auf der Kurve der thermischen Analyse treten oberhalb 400° C verschiedene Maxima und Minima auf, deren Deutung im einzelnen nicht sichergestellt ist.

[1] Analyt. Chemistry **32**, 1011—1012 (1960). Technolog. College, Lubbock, Texas, u. Soil and Water Conservation Res. Division, U.S. Dep. Agric., Beltsville, Md. (USA). A. Kurtenacker

IV. Spezielle analytische Methoden

1. Analyse von Lebensmitteln

Zur quantitativen Bestimmung von Kohlenhydraten in Malzextrakten gehen C. Sampietro und I. Invernizzi[1] in folgender Weise vor: Sie bestimmen *Glucose* und *Maltose* aus der Reduktionswirkung gegenüber Fehlingscher Lösung

nach der Titrationsmethode von J. H. Lane und L. Eynon[2] und aus der Polarisation vor und nach Behandlung mit CaO. *Saccharose* wird in der nach CaO-Behandlung erhaltenen Lösung nach Inversion mit Citronensäure ebenfalls titrimetrisch ermittelt. Die *Dextrine* erhält man aus dem Glucosewert nach 3stündiger Hydrolyse mit verd. Salzsäure der mit CaO behandelten Lösung. Ausführliche Arbeitsvorschriften im Original.

[1] Nahrung **3**, 1065—1074 (1959). Lab. chim. Provinciale di Igiene di Como (Italien). — [2] J. Soc. chem. Ind. **42**, 32 T (1923); vgl. diese Z. **75**, 307 (1928).
L. Acker

Zur Bestimmung von Fett in Fleisch hat W. V. Falkenhahn[1] das Teichertsche Trockenmilch-Butyrometer zum Fleischbutyrometer weiter entwickelt. Es erlaubt die Ablesung bis zu 50% Fett bei einer Unterteilung in 0,5% und ist für eine Probemenge von 2,5 g bestimmt. Bei der Kleinheit der Probe und der inhomogenen Zusammensetzung des Materials kommt der Zerkleinerung der Probe große Bedeutung zu. Sie wird daher 3mal im Fleischwolf behandelt oder auf andere Weise homogenisiert. Man wägt 2,5 g (bei fettreichen Erzeugnissen 1,25 g) in das durchlöcherte Glasbecherchen ein. In das Butyrometer gibt man 10 ml Schwefelsäure (Dichte bei 15° C: 1,820—1,825), 7,5 ml kaltes Wasser und 1 ml Amylalkohol. Nach Einführung des Bechers mit der Probe schüttelt man um und läßt den Aufschluß sich in einem Wasserbad von 65° C vervollständigen. Mitunter ist mechanisches Schütteln zur vollständigen Lösung erforderlich. Man zentrifugiert, nachdem man nochmal 5 min im Wasserbad von 65° C hat stehen lassen, in der Gerber-Zentrifuge bei 65° C. Die Ablesung der Fettprozente erfolgt in bekannter Weise. Bei einer Einwaage von 1,25 g ist der gefundene Wert mit 2 zu multiplizieren. Die Übereinstimmung mit den Ergebnissen nach der Methode Schmid-Bondzynski-Ratzlaff[2] ist etwa $\pm$ 0,5%.

[1] New Zealand J. Sci. **3**, 333—337 (1960). Dep. Agricult., Auckland (Neuseeland). — [2] Schweiz. Ver. Anal. Chem. **1937** a.
L. Acker

Einen einfachen Nachweis von Kaffeewachs auf rohen und gerösteten Kaffeebohnen gründen J. Wurziger und F. Günther[1] auf die Beobachtung, daß in Kaffeewachs eine phenolische Substanz enthalten ist, die mit 2,6-Dichlorchinonchlorimid unter Blaufärbung reagiert. — *Arbeitsweise.* In einem kleinen Becherglas oder auf einer Tüpfelplatte wird eine Kaffeebohne mit 96%igem Alkohol eben bedeckt. Nach etwa 1 min entfernt man die Bohne und versetzt mit 1 Tr. einer 0,05%igen Lösung von 2,6-Dichlorchinonchlorimid in Alkohol oder Petroläther und 1 Tr. einer 0,5 n alkoholischen Kalilauge. Bei Anwesenheit von Kaffeewachs färbt sich die alkoholische Lösung bereits an der Eintropfstelle sofort blau bis blaugrün. Bei der kurzen Extraktionsdauer ist mit dem Herauslösen von Chlorogensäure, welche die Farbreaktion stören würde, nicht zu rechnen. Vor der Anwendung auf gemahlenen Kaffee muß die Chlorogensäure entfernt werden.

[1] Mitt.-Bl. GDCh-Fachgr. Lebensmittelchem. gerichtl. Chem. **14**, 181—182 (1960). Chem. Lebensmittelunters.-Anstalt, Hygiene Inst., Hamburg. L. Acker

Vitamine. *Die colorimetrische Bestimmung von Vitamin A und β-Carotin mit Antimonpentachlorid* nach dem Vorschlag von J. Brüggemann, W. Kraus und J. Tiews[1] haben T. Murata und J. Nagashima[2] überprüft. Die mit $SbCl_5$ sich entwickelnde Färbung hatte das gleiche Absorptionsmaximum bei 620 nm wie die mit $SbCl_3$ gebildete, jedoch war zum Erreichen der gleichen Farbtiefe nur $^1/_{3150}$ der Menge bei $SbCl_5$ erforderlich. Zur *Bestimmung* wurden zu jeweils 3,5 ml der Lösung der Probe in Chloroform 0,01 ml einer $SbCl_5$-Chloroform-Lösung gegeben, die in 100 ml 4,68 g $SbCl_5$ enthielt und von der 100 ml mit 1 ml Essigsäureanhydrid versetzt worden waren. Die Bestimmung von Vitamin A in Gegenwart von viel

β-Carotin führt zu fehlerhaften Werten, da die Mechanismen der Farbbildung offenbar unterschiedlich sind, wie aus den Eichkurven für Vitamin A und β-Carotin geschlossen wird.

[1] Chem. Ber. **85**, 315 (1952). — [2] J. Vitaminol. (Kyoto) **6**, 158—162 (1960). Pharm. Fac., Kumamoto Univ., Kuhouji, Oemachi, Tsuboi, Kumamoto (Japan). L. Acker

Zur chromatographischen Reinigung und Trennung der Vitamine der B_{12}-Gruppe haben J. Pawelkiewicz, W. Walerych, W. Friedrich und K. Bernhauer[1] Austauscher auf Cellulosebasis verwendet. Phosphorsäurehaltige Cellulose eignet sich sehr gut zur Trennung von Vitamin B_{12}-Arten unterschiedlicher Basizität, wobei sehr scharfe Zonen erhalten werden. Auch zur Abtrennung von Proteinen ist dieses Material gut brauchbar. Carboxymethylcellulose trennt gut Faktor A und Pseudovitamin B_{12}, sowie Faktor A und Vitamin B_{12}. Proteine werden adsorbiert. Diäthylaminocellulose läßt sich zur Trennung der sauren B_{12}-Arten von neutralen und basischen benützen, wobei die sauren zurückgehalten werden. Die Kapazität gegenüber Proteinen und Peptiden ist besonders hoch, so daß sich damit Konzentrate besonders gut reinigen lassen. Mit Alginsäure beladene Cellulose hat bei der Trennung der B_{12}-Vitamine ähnliche Eigenschaften wie Carboxymethylcellulose. Cellulose, die mit Triäthanolamin und Epichlorhydrin umgesetzt worden ist, verhält sich ähnlich, bindet allerdings Proteine weniger gut.

[1] J. Chromatogr. (Amsterdam) **3**, 359—363 (1960). Landwirtschaftl. Hochschule Poznań (Polen) und Biochem. Lab., Aschaffenburger Zellstoffwerke AG., Stockstadt a. M. L. Acker

Zur Bestimmung von Ascorbinsäure in hochgefärbten Lösungen empfiehlt D. F. Evered[1] die Titration mit N-Bromsuccinimid. — *Arbeitsvorschrift.* Die gefärbten Extrakte verdünnt man mit 1%iger Essigsäure, bis in 5 ml der Lösung 0,4—1,0 mg Ascorbinsäure vorliegen. Man versetzt 5 ml dieser Lösung mit 1 ml Eisessig, fügt nach Vermischen 5 ml 4%ige Kaliumjodidlösung zu und mischt wieder durch. Nach Zugabe von 3 ml peroxydfreiem Äther titriert man die Mischung mit N-Bromsuccinimidlösung mittels einer 10 ml-Halbmikrobürette. Nach jeder Zugabe schüttelt man kräftig und läßt die organische Schicht sich trennen. Der Endpunkt der Titration wird durch das Auftreten der Jodfarbe in der Ätherschicht angezeigt. Man führt gleichzeitig eine Blindtitration durch, wobei 5 ml Wasser, vermehrt um eine Menge Wasser, die gleich ist der Menge an verbrauchtem Reagens, in gleicher Weise behandelt werden. Damit soll die Menge an Titrierflüssigkeit ermittelt werden, die notwendig ist, um der Ätherschicht einen erkennbaren braunen Farbton zu verleihen. Man ermittelt den Titer der N-Bromsuccinimidlösung, indem man unter Verwendung von je 5 ml Ascorbinsäurelösungen bekannten Gehalts auf den gleichen Farbton titriert. — *Herstellung der N-Bromsuccinimidlösung.* Man stellt sich eine Stammlösung her, indem man 200 mg der Substanz in warmem Wasser löst, abkühlt und auf 100 ml auffüllt. Diese Lösung ist bei 4° C einige Tage haltbar. Vor Gebrauch verdünnt man die Stammlösung mit Wasser im Verhältnis 1 + 9. 1 ml dieser Lösung entspricht etwa 0,2 mg Acsorbinsäure.

[1] Analyst **85**, 515—517 (1960). Dep. Chem., Chelsea College Sci. Technol., Manresa Road, London (England). L. Acker

Die Methode zur Bestimmung der Gesamtascorbinsäure mittels Erwinia solanisapra, die Dehydroascorbinsäure selektiv reduziert, haben E. Géro und A. Candido[1] eine früher angegebene Methode[2] weiter verfeinert. Sie haben zeigen können, daß Cystin, oxydiertes Glutathion und Glucoredukton von diesem Mikroorganismus nicht reduziert werden und somit auf das Ergebnis der Bestimmung keinen Einfluß haben.

Von den dehydrierten Formen der Vitamin C-Analogen D-Araboascorbinsäure und D-Glucoascorbinsäure wird die erste langsamer reduziert als die Dehydroascorbinsäure, die letzte überhaupt nicht. Verff. haben weiterhin den Einfluß des p_H-Wertes, des verwendeten Zuckers, der Mineralstoffe, der Stickstofflieferanten studiert. Sie haben zwei neue Nährlösungen vorgeschlagen, eine künstliche und eine auf der Basis von Karotten- und Kartoffelextrakten. Die Klärung wurde ebenfalls etwas modifiziert. Die Einzelheiten sind dem Original zu entnehmen.

[1] Bull. Soc. Chim. biol. **42**, 471—479 (1960). Lab. Physiol. Nutrition, Centre Nat. Recher. Sci., Paris (Frankreich). — [2] Géro, E., P. Le Gallic u. A. Bourdeau: Bull. Soc. Chim. biol. **39**, 1257 (1957); vgl. diese Z. **164**, 463 (1958). L. Acker

Zur Vorprüfung auf Konservierungsmittel in eingedosten gepökelten Fleischerzeugnissen haben D. A. A. Mossel, H. Zwart und A. S. de Bruin[1] einen einfachen Hefewachstumstest entwickelt. Er soll empfindlicher sein als der früher von D. A. A. Mossel[2] angegebene Gärtest. Die zu untersuchenden Proben werden mit dem Agarnährboden zusammen homogenisiert und dann auf p_H 3,6, bzw. auf 7,0 eingestellt. Die Platten werden mit einer kochsalzresistenten Hefe (Candida brumptii) 24 Std bei 30° C bebrütet. Das Wachstum bzw. dessen Verzögerung wird beurteilt an Hand einer Vergleichsprobe aus einem mit Sicherheit konservierungsmittelfreien Fleischerzeugnis.

[1] Analyst **85**, 410—412 (1960). Central Inst. Nutrition Food Res. TNO, Utrecht (Niederlande). — [2] Analyst **79**, 443 (1954); vgl. diese Z. **145**, 115 (1955). L. Acker

Eine einfache Bestimmung von Gallaten in Speisefetten haben W. Cassidy und A. J. Fisher[1] angegeben. — *Arbeitsvorschrift.* Man schüttelt 10 g der erwärmten Probe 1 min mit 25 ml 95%igem Methanol in einem besonderen Glasgefäß (Abb. 1). Bei hochschmelzenden Fetten verwende man 5 g + 5 g Paraffinöl. Zur Trennung der Schichten stellt man 15 min in ein Wasserbad von 40—45° C, überführt die obere Schicht in einen Meßkolben, wiederholt die Extraktion mit 20 ml 95%igem Methanol und füllt dann bis zur Marke auf. Nach Zugabe von 1 g $CaCO_3$ schüttelt man 30 sec, filtriert und verwirft die ersten Milliliter. Zu 10 ml des Filtrats fügt man genau 1 ml Aceton und etwa 10 g gepulvertes Ammoniumeisen(II)-sulfat und schüttelt 1 min lang. Man läßt 30 min bis zur vollen Farbentwicklung stehen und mißt dann die Extinktion bei 580 nm in 1 cm-Küvetten mit einem Spektralphotometer. Die Menge an Gallat, die in 11 ml der Endlösung vorhanden ist, errechnet sich zu Milligramm Gallat $= d \cdot k$, wo d die Extinktion in 1 cm-Küvetten ist und k den Wert von 0,622, 0,785 bzw. 0,952 für n-Propyl-, n-Octyl- bzw. n-Dodecylgallat hat.

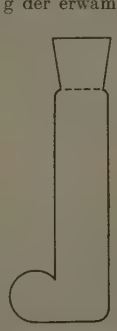


Abb. 1. Extraktionsgefäß nach Cassidy u. Fisher

[1] Analyst **85**, 295—297 (1960). County Analyst's Laboratory, County Hall, Taunton, Somerset (England). L. Acker

Zum Nachweis von Trikresylphosphat in ölhaltigen Lebensmitteln empfehlen J. Wurziger, F. Günther und U. Chandra[1] die *Farbreaktion mit 2,6-Dichlorchinonchlorimid* in ammoniakalischer Lösung, wobei ein *blauer Indophenolfarbstoff* entsteht. Da unter gleichen Bedingungen auch *Rauch-* und *Gewürzsubstanzen* reagieren, muß bei positivem Ausfall der Reaktion eine papierchromatographische Untersuchung der Indophenolfarbstoffe vorgenommen werden, wodurch eine weitgehende Unterscheidung möglich ist. — *Arbeitsweise.* Auf einer Tüpfelplatte werden

3—5 ml Öl mit etwa 0,05 ml konz. Ammoniak gut verrieben. Dann werden etwa 0,15 ml einer möglichst frisch bereiteten 2,6-Dichlorchinonchlorimidlösung (50 mg in 100 ml absol. Alkohol oder Petroläther) zugemischt. Bei Anwesenheit von Trikresylphosphaten tritt nach etwa 2 min eine deutliche blaue oder blau-grüne Färbung ein. Das Maximum ist nach etwa 10 min erreicht. Die Farbtiefe ist von der Konzentration und der Farbton von der Farbe des Öles abhängig. Noch 0,1% Trikresylphosphat gibt eine sehr deutliche Blau- bzw. Blaugrünfärbung. Um eine größere Empfindlichkeit zu erreichen, werden 10—15 ml Öl mit 5 ml Äthanol ausgeschüttelt. Der Alkoholauszug wird anschließend in gleicher Weise geprüft. — *Arbeitsweise bei Gegenwart von Rauch- und Gewürzsubstanzen.* 10—15 ml Öl werden mit 3—5 ml Äthanol ausgeschüttelt und anschließend zentrifugiert (3000 U/min). Es genügt aber auch längeres Stehenlassen, um eine Phasentrennung zu erreichen. Von der abpipettierten alkoholischen Lösung wird ein aliquoter Teil (~ 0,005 ml) auf Filterpapier aufgetragen (Schl. & Sch. 2043b). Nun wird das getrocknete Papier mit dem 2,6-Dichlorchinonchlorimidreagens (in Petroläther) besprüht und zur Entwicklung der blauen Farbe Ammoniakgas ausgesetzt. Die nachfolgende Chromatographie wird aufsteigend vorgenommen. Eine ausreichende Trennung bzw. Umfärbung ist nach etwa 4 Std Laufzeit erreicht. Als Fließmittel eignet sich am besten 5%ige Ammoniaklösung mit Zusatz von 2% tertiärem Natriumcitrat. Nach 4stündiger Laufzeit wird das feuchte Chromatogramm nochmals mit dem Entwicklungsreagens besprüht. Aus den Farbtönen der Flecken nach dem Chromatographieren und aus dem Verhalten nach dem 2. Besprühen ergibt sich etwa folgende Beurteilung:

Tabelle

Färbung nach Chromatographieren	Färbung nach 2. Besprühen	Beurteilung
blau	blau	Trikresylphosphat
blau	blau	Butylhydroxyanisol
rot-rosa	blau	Rauchsubstanzen
rosa	blau	Macis
rosa	rot	Gewürzextrakt

Sofern nur Trikresylphosphate vorliegen, können über die papierchromatographische Arbeitsweise noch 50 μg erkannt werden. Der Nachweis der in der Tabelle aufgeführten Substanzen nebeneinander gelingt auf diese Weise nicht in jedem Fall. Die Beurteilung kann wesentlich erleichtert und gesichert werden, wenn gleichzeitig die starke blaue Fluorescenz, die o-Trikresylphosphat in filtriertem UV-Licht hat und die auch auf dem Chromatogramm am Startpunkt deutlich sichtbar bleibt, mit berücksichtigt wird. In Verbindung mit dieser Fluorescenz kann Trikreylphosphat auch neben den Substanzen erkannt werden, die unter den beschriebenen Bedingungen eine positive Indophenolblaureaktion ergeben.

[1] Dtsch. Lebensmittel-Rdsch. **56**, 224—227 (1960). Chem. u. Lebensmittelunters.-Anstalt, Hyg. Inst. Hamburg. H. Garschagen

Die infrarotspektroskopische Bestimmung von DDT und Gammexan[1] in Mehl und Getreide läßt sich nach G. Paulig[2] durch Verwendung eines Ordinatendehners verbessern. Durch die exaktere Auswertung der DDT-Doppelbande bei 12,8—13 μ und der Gammexanbande bei 14,6 μ kann die Analyse mit weniger Probegut durchgeführt werden. — *Arbeitsweise.* 100 g Getreide werden grob geschrotet und mit etwa 200 ml n-Hexan 30 min lang mechanisch heftig geschüttelt.

Der Extrakt wird durch eine G 4-Glasfritte abgesaugt, mit Natriumsulfat getrocknet und im Wasserstrahlvakuum auf etwa 10 ml eingeengt. Diese Lösung wird durch eine 10 cm hohe Schicht von standardisiertem Aluminiumoxyd (nach BROCKMANN) chromatographiert und mit 150 ml n-Hexan eluiert. Das Eluat wird auf etwa 50 ml im Wasserstrahlvakuum eingeengt und 2 mal kräftig mit je 50 ml konz. Schwefelsäure ausgeschüttelt. Die n-Hexanschicht wird 2 mal mit einer gesätt. Natriumhydrogencarbonatlösung und 2 mal mit dest. Wasser gewaschen. Nach dem Trocknen mit Natriumsulfat wird die Lösung im Wasserstrahlvakuum zur Trockne eingedampft und der Rückstand in 5 ml Schwefelkohlenstoff aufgenommen und infrarotspektrophotometrisch nach [1] bestimmt.

[1] PAULIG, G.: Dissertation TU Berlin 1956. — [2] Dtsch. Lebensmittel-Rdsch. **56**, 223—224 (1960). Bundesgesundheitsamt, Max von Pettenkofer-Inst., Abt. Lebensmittelchemie. H. GARSCHAGEN

2. Analyse von Materialien der Industrie, des Handels und der Landwirtschaft

Sauerstoffbestimmung in Vanadium. In einer sechsten Mitteilung[1] über *die emissionsspektrometrische Bestimmung gasförmiger Elemente in Metallen* berichten V. A. FASSEL und L. L. ALTPETER[2] über Sauerstoff in Vanadium. Die Verff. verwenden zum Aufschluß ein schon früher beschriebenes Verfahren, bei dem die Probe auf der Stirnfläche einer als Anode geschalteten hinterdrehten Graphitträgerelektrode im Gleichstrombogen bei 20 Amp. in Argonatmosphäre geschmolzen, verdampft und angeregt wird. Der Sauerstoffgehalt einer Vanadiumprobe von 0,5 g wird hierbei zunächst als CO in Freiheit gesetzt. Die Entladung dissoziiert das Kohlenmonoxyd, und im Spektrum können die Intensitätsverhältnisse der Linienpaare O 7772/Ar 7891 Å und O 7775/Ar 7891 Å als Maß für den Sauerstoffgehalt der Vanadiumprobe gemessen werden. Das erstgenannte Linienpaar liefert eine geradlinige, das zweite eine leicht durchgebogene Eichkurve (die Eichkurven wurden mit Hilfe chemisch analysierter Proben gewonnen). Die Variationskoeffizienten betragen bei 10 Bestimmungen für 0,01—0,3% Sauerstoff je nach Linienpaar $\pm$ 5,5 bzw. 6,5%.

[1] Vgl. diese Z. **165**, 378 (1959). — [2] Spectrochim. Acta (London) **16**, 443—449 (1960). Inst. Atomic Res., Dep. Chem., Iowa State Univ., Ames, Iowa (USA). J. VAN CALKER

Papierchromatographische Bestimmung von Zink, Kupfer, Kobalt und Nickel in Böden und Pflanzenmaterial. C. B. COULSON, R. I. DAVIES und C. LUNA[1] benutzen die Methoden von G. BÖNIG und H. HEIGNER[2], von A. KABATA[3], von W. D. DUFFIELD[4], von R. I. MITCHELL[5] und F. C. ARCHER[6] und kombinieren diese mit automatischer Densitometrie. — *1. Arbeitsweise für Böden.* Man schüttelt 10 g lufttrockenen Boden (2 mm) mit 400 ml 0,5 n Essigsäure, oder 50 g Boden mit 800 ml 0 5 n Essigsäure, oder 10 g Boden mit 100 ml 0,1 n Salzsäure $1^1/_2$ Std, filtriert, dampft das Filtrat zur Trockne ein, fügt 3mal 5 ml Salpetersäure zur Oxydation der organischen Substanz zu, verdampft jedesmal bis zur Trockne, erhitzt den Rückstand mit 40 ml 3 n Salzsäure 15 min auf dem Wasserbade, filtriert und wäscht mit heißem Wasser nach. Dann fügt man 20 ml gereinigte 20%ige Ammoniumcitratlösung zum Filtrat und stellt auf p_H 8,3 ein. Diese Lösung schüttelt man so oft mit Dithizonlösung (25 mg in 100 ml Chloroform) in der Maschine (wenigstens 7 mal), bis sich die grüne Farbe der Dithizonlösung nicht mehr ändert. Man sammelt die Extrakte, wäscht den dithizonhaltigen Rückstand nach Neutralisation mit frischem Chloroform und fügt dieses den Extrakten zu. Zur Nickelextraktion stellt man auf p_H 8 ein, fügt 2 ml 5%ige wäßrige Dimethyl-

glyoximlösung zu und extrahiert den Nickelkomplex 3mal mit Chloroform erschöpfend. Man vereinigt nun alle Chloroformextrakte, verdampft das Chloroform, raucht den Rückstand wiederholt mit 6 n Salzsäure ab, löst ihn schließlich in 0,3 ml 6 n Salzsäure und spült mehrmals mit je 0,2 ml 6 n Salzsäure. Waschsalzsäure und Lösung vereinigt man in einer 3 ml-Flasche, reduziert das Volumen auf einer Heizplatte auf 0,15 ml und wägt die Flasche nach dem Abkühlen im Exsiccator. Die Menge, die man zur Chromatographie gebraucht ($\sim 10\mu l$), kann man dann durch Differenzwägung genau bestimmen. — *2. Arbeitsweise für Pflanzenmaterial.* Man schließt 5 g Pflanzenmaterial (trocken) mit einer Mischung von 10 ml konz. Salpetersäure, 4 ml konz. Schwefelsäure und 1 ml konz. Überchlorsäure auf, kühlt ab, verdünnt mit Wasser, erhitzt für weitere 30 min, filtriert in einen 100 ml-Meßkolben und füllt zur Marke auf. 40 ml dieser Lösung benutzt man nach Zufügung von 20 ml der gereinigten 20%igen Ammoniumcitratlösung zur Dithizon- und Dimethylgloximextraktion wie oben. — *Zur Bestimmung von Kobalt* verascht man 20 g Pflanzenmaterial in der Quarzschale bei 450° C, feuchtet die Asche mit etwas Wasser an, nimmt mit 10 ml 3 n Salzsäure auf, trocknet auf einer Heizplatte ein, erhitzt für 30 min auf etwa 90° C und wiederholt dies mehrmals zur Dehydratation der Kieselsäure. Den Rückstand löst man nun in 10 ml 3 n Salzsäure, filtriert, verdampft das Filtrat zur Trockne und nimmt den Rückstand mit 0,5—1 ml 6 n Salzsäure auf. Nach 3 Std Stehenlassen kann man 10 μl dieses Extraktes für die Papierchromatographie verwenden. — Die *Papierchromatographie* erfolgt aufsteigend auf Streifen von Whatman-Papier Nr. 54 mit Aceton-Äthylacetat-6 n Salzsäure (9:9:2) als Lösungsmittel. Nach 6 Std trocknet man den Streifen an der Luft, setzt ihn 15 min Ammoniakdämpfen aus und besprüht dann mit einer 0,1%igen äthanolischen Lösung von Rubeanwasserstoffsäure für Zink, Kupfer, Kobalt und Nickel, oder mit einer wäßrigen alkalischen Lösung von 0,5 mg/ml 1-Nitroso-2-naphthol für geringe Kobaltgehalte. Die Flecke können mit dem Reflexionsdensitiometer gemessen werden. Für Zink ist es allerdings zweckmäßiger, den weit auseinandergezogenen Flecken auszuschneiden, zu trocknen, bei 450° C zu veraschen und Zink colorimetrisch nach G. Bönig und H. Heigener[2] zu bestimmen.

[1] Analyst **85**, 203—207 (1960). Dep. of Agric. Chem. Univ. College North Wales, Bangor (England). — [2] Landwirtsch. Forschung **9**, 89 (1956). — [3] Rocznik Roln. Nauk 78 A, 379 (1958). — [4] Analyst **83**, 503 (1958); vgl. diese Z. **169**, 386 (1959). — [5] The Spectrographic Analysis of Soils, Plants and Related Materials, Commonwealth Bureau of Soil Science, Harpenden, Herts, 1948, S. 121. — [6] M.Sc. Thesis, Univ. of Wales, 1958, S. 42. W. Grütz

Die Bestimmung von Kupfer in Pflanzenaschen mittels Elektrolyse bei kontrolliertem Potential, führen M. Suzuki und K. Yamamoto[1] aus, indem sie 100 bis 600 μg Cu bei 70° C in einer 22 ml-Elektrolysierzelle mit Platindraht-Spiralkathode am Boden gegen eine um das Thermometer gewickelte Platinanode (0,75 mm starker Draht) unter Rühren mit Stickstoff bei einem Kathodenpotential von —0,20 V (gegen die gesätt. Kalomelelektrode) am besten in 0,4 n Schwefelsäure elektrolysieren. Die abgeschiedene Kupfermenge wird durch Wägen (Kuhlmann-Mikrowaage) bestimmt.

[1] Jap. Analyst **9**, 143—146 (1960) [Japanisch]. (Nach engl. Zus.fass. ref.) Chem. Dep., Fac. Sci., Tohoku Univ. (Japan). K. Cruse

Die Trennung der hochsiedenden Phenole eines Steinkohlen-Schwelteeres durch Gegenstromverteilung untersuchen C. Karr jr., P. A. Estep und L. L. Hirst jr.[1]. Die zwischen 231—331° C liegende Siedefraktion eines Steinkohlen-Schwelteeres wird in einer Drehbandkolonne bei 2,9 Torr und einem Rückflußverhältnis von 20:1

in 21 Fraktionen zerlegt. Die weitere Aufteilung erfolgt in einer automatisch betätigten, gläsernen Gegenstrom-Verteilungsbatterie, bestehend aus 60 Dekantierzellen und 200 Zellen im Fraktionssammler. Das Fassungsvermögen jeder Zelle beträgt für Ober- und Unterphase jeweils 40 ml. Je Trennungsversuch werden ungefähr 185 mg Substanz aufgegeben. Die Oberphase besteht aus spektralreinem Cyclohexan, die Unterphase aus einem Phosphatpuffer, der aus wechselnden Anteilen von 0,5 m Na_3PO_4- und 0,5 m Na_2HPO_4-Lösung hergestellt wird. Die Trennungen werden unter Berücksichtigung der vermuteten Phenole und ihrer bekannten Verteilungskoeffizienten bei verschiedenen p_H-Werten zwischen 9,94 und 11,86 durchgeführt. Nach Trennung werden die Cyclohexanlösungen jeder Zelle UV-spektroskopisch untersucht und die Gesamtabsorption für zwei charakteristische Wellenlängen, 285,0 nm und 276,7 nm, über der Zellennummer aufgetragen. Zur IR-spektroskopischen Untersuchung werden die Cyclohexanlösungen mehrerer Zellen unter Berücksichtigung chemischer Ähnlichkeit vereinigt, das Lösungsmittel wird bis auf 0,25 ml unter 65 Torr und bei 40—45° C abgetrieben. Der Rückstand wird in einer Steinsalzküvette von 0,5 mm Schichtdicke gegen reines Cyclohexan im Vergleichsstrahl spektroskopiert. An Hand der UV- und IR-spektroskopischen Werte werden für die einzelnen Komponenten Verteilungskurven aufgestellt. — Die Verff. finden in der untersuchten Siedefraktion 84 Individuen, von denen 24 als Isomere identifiziert werden, von 36 Substanzen wird der Strukturtypus ermittelt, bei den restlichen 24 Komponenten handelt es sich um Teersäuren, deren Struktur noch nicht geklärt ist. Die mengenmäßige Beteiligung der Komponenten an der Fraktion wird in den meisten Fällen bestimmt, in einigen Fällen geschätzt.

[1] Analyt. Chemistry **32**, 463—475 (1960). Low Temp. Tar Lab., Bureau of Mines, U.S.Dept. Interior, Morgantown, W.Va. (USA). O. Abel

Kontinuierliche Spurenbestimmung von Kohlenwasserstoffen durch Ionisation in der Flamme. A. J. Andreatch und R. Feinland[1] beschreiben ein Gerät, mit dem durch Leitfähigkeitsmessungen in der Flamme Spuren von Kohlenwasserstoffen, z. B. in *Abgasen*, kontinuierlich bestimmt werden können. Die Abgase werden in einer Wasserstoffflamme in einem abgeschlossenen Brennergehäuse abgebrannt. Zwischen dem Brenner und einem 7,5 mm oberhalb der Brenneröffnung angebrachten Nickelgitter liegt eine Gleichspannung von 300 V, wobei das Nickelgitter negativ ist. Die Stromstärke wird als Spannungsabfall an Hochohmwiderständen mit einem einstufigen Elektrometerverstärker gemessen. An den Verstärker kann ein Schreiber angeschlossen werden. In der Flamme bilden sich aus den Kohlenwasserstoffen hoch angeregte Kohlenstoffradikale, die vermutlich zu Kohlenstoffpartikeln von etwa 50000 Atomen reagieren und damit wie fester Kohlenstoff eine Elektronenaustrittsarbeit von 4,35 eV besitzen. Diese Austrittsarbeit ist niedrig genug, um in der Flamme eine Elektronenemission zu ermöglichen. Anorganische Gase wie Wasserstoff, Stickstoff und Kohlendioxyd tragen wegen ihres hohen Ionisierungspotentials nicht zur Leitfähigkeit bei. Die Leitfähigkeit ist proportional der Anzahl der in den Kohlenwasserstoffen enthaltenen Kohlenstoffatome. Bei der kontinuierlichen Gasanalyse wird die Leitfähigkeit geeicht in Mol-Prozent Kohlenstoffatome. Eine differenziertere Analyse ist möglich, wenn zuvor unter Verwendung von Stickstoff als Trägergas die verschiedenen Kohlenwasserstoffe gaschromatographisch in einer Silicagelsäule getrennt werden.

[1] Analyt. Chemistry **32**, 1021—1024 (1960). Central Res. Div. American Cyanamid Co., Stamford, Conn. (USA). F. Rosendahl

Gaschromatographische Bestimmung von Sauerstoff in Benzin. Um die Fehler, die bei der Probenahme durch Berührung mit Luft entstehen, zu vermeiden, haben I. Halász und W. Schneider[1] eine neue Apparatur für die Probenahme

entwickelt. Die Probe wird aus der Benzindruckleitung in ein 8 m langes Kupferrohr (4×6 mm ⌀) eingelassen, das ein Volumen von etwa 100 ml hat und zu einer Spirale von 1 m Länge und 14 cm ⌀ aufgewickelt ist. Nach Durchgang von 1—2 l schließt man die beiden Nadelventile an den Enden des Rohres. Die Ergebnisse der Bestimmungen liegen innerhalb der Fehlergrenze, solange die Benzinschicht im Rohr noch mindestens 2 m lang ist. Für die gaschromatographischen Messungen wird ein selbstgebautes Gerät in der üblichen Anordnung benutzt. Im Original ist der Aufbau beschrieben. Als Trägergas (50 ml/min) dient Elektrolytwasserstoff, der an Molekularsieb 13 Å (Korngröße 0,2—0,5 mm) bei der Temperatur des flüssigen Stickstoffs von Sauerstoff befreit wird. Ein gegen Benzin resistentes Hahnfett kann man aus Stärke, wasserfreiem Glycerin und Polyäthylenglykol (4:5:6) herstellen. Man rührt das Glycerin mit dem Polywachs 4000 zu einem dicken Brei an und setzt die Stärke allmählich zu. Nach Erhitzen im Trockenschrank auf 150° C wird die Masse kaltgerührt. Die Trennkolonne ist 130 cm lang und mit Molekularsieb 13 Å gefüllt. Sie wird auf 30° C temperiert. In einer Vorkolonne (90 cm lang) mit Aktivkohle (0,12—0,25 mm) werden die Spurenkomponenten von der Hauptmenge der Probe abgetrennt. Nur so kann ein Chromatogramm ohne Schwanzbildung erhalten werden. Die Chromatogramme werden nach der Flächengröße ausgewertet. Eine Analyse dauert etwa 23 min. Im Bereich von 7—88 mg O_2/kg Benzin beträgt die Standardabweichung ± 0,6 mg. Argon stört, da es unter diesen Bedingungen nicht von Sauerstoff getrennt wird.

[1] Brennstoff-Chem. **41**, 225—229 (1960). Hauptlab. Scholven-Chemie AG, Gelsenkirchen-Buer. MARGOT ZIMMERMANN

Polarographische Bestimmung von Mangan in Gasolin. E. R. NIGHTINGALE jr., G. W. WILCOX und A. D. ZIELINSKI[1] haben die Bestimmung von Mangan in Benzin [vorliegend als (Methylcyclopentadienyl)-Mangan-tricarbonyl] durch eine polarographische Methode über den Mangan(III)-triäthanolaminkomplex ermöglicht. — *Vorschrift.* 50 ml Benzin (0,1—0,7 g Mn je 3,8 l) werden mit 50 ml Schwerpetroleum und 50 ml konz. Salzsäure nach ASTM-Vorschrift D 526-56 extrahiert, wobei zur Zersetzung der organischen Manganverbindung zu Anfang etwa 25 min mit einer Ultraviolettlampe (275 Watt) belichtet wird. Der wäßrige Extrakt wird auf 20 ml eingeengt, mit 5 ml Triäthanolamin und 1 Tr. 0,1%iger Thymolblaulösung versetzt, mit Natronlauge auf den p_H-Wert 9 gebracht und mit 3 ml 9 m Natronlauge im Überschuß versetzt. Durch Rühren wird sämtliches Manganhydroxyd gelöst. Mit 50—100 mg Pb_3O_4 wird bis zu dessen Auflösung zum Sieden erhitzt und nach Zugabe von 2 ml 2 m Natriumsulfitlösung auf 50 ml aufgefüllt. Das Polarogramm der Lösung wird bei —0,7 V gegen die gesätt. Kalomelelektrode vermessen. — In ähnlicher Weise kann auch auf *Blei* analysiert werden, wenn dem sauren Extrakt 2 ml 0,1%ige Gelatinelösung zugesetzt und auf 250 ml verdünnt wird, wenn 200 ml dieser Lösung auf 20 ml eingeengt und, wie beschrieben, weiter behandelt werden. Hier wird der Diffusionsstrom bei —0,6 V gemessen. — Ausführlich wird die Polarographie der Triäthanolaminkomplexe untersucht und diskutiert. Der mittlere Fehler der Bestimmungen liegt für reine Octanlösungen bei ± 0,5%, er steigt bei Benzin für Mangan auf 5,2%, für Blei auf 1,6%.

[1] Analyt. Chemistry **32**, 625—628 (1960). Univ. of Nebraska Lincoln, Neb., u. Res. Labs., Ethyl Corp., Detroit, Mich. (USA). K. CRUSE

Zur schnellen colorimetrischen Bestimmung von Spuren Thiophen in Benzol beschreiben H. A. BARNETT, C. E. BOLE und C. F. GLICK[1] eine Modifikation der Isatinmethode. — *Arbeitsweise.* 30 ml Benzol, 5 ml Eisen(III)-sulfatlösung (0,020 g krist. Eisen(III)-sulfat/100 ml konz. Schwefelsäure) sowie 1 ml Isatinreagens

(Herstellung vgl.[2]) werden in einem verschließbaren Gefäß genau 1 min kräftig geschüttelt. Man läßt die Mischung zur Phasentrennung genau 5 min stehen. Die untere Phase wird abgetrennt und unmittelbar anschließend photometriert. Die Auswertung erfolgt an Hand einer Eichkurve, die mit Hilfe einer thiophenfreien Benzollösung[2], der bekannte Mengen Thiophen zugesetzt worden sind, aufgestellt wird. — Um das Verfahren für betriebliche Zwecke zu vereinfachen, beschreiben die Verff. noch eine Ausführungsart, bei der die Auswertung visuell mit künstlichen Farbstandardlösungen erfolgt.

[1] Analyt. Chemistry **32**, 842—844 (1960). Appl. Res. Lab., U.S.Steel Corp., Monroeville, Pa. (USA). — [2] Amer. Soc. Testing Materials: „Tentative Method of Test for Traces of Thiophene in Benzene Using Isatin and Spectrophotometry", ASTM D 1685-59 T, 1959. H. Garschagen

Über die Bestimmung der Carbonylgruppen in Cellulose berichten H. Stübchen-Kirchner[1] in einer umfassenden Übersicht (60 Literaturzitate). Die gegenwärtig bekannten Bestimmungsmethoden, von denen keine vollkommen ist, lassen sich in 3 Gruppen einteilen. Die erste Gruppe umfaßt die Methoden, welche sich auf die Oxydation von Aldehydgruppen zu Carboxylgruppen gründen. Hierbei kann es sich entweder um eine direkte Bestimmung des Oxydationsmittelverbrauches oder um die Ermittlung der durch die Reaktion gebildeten COOH-Gruppen handeln. Eine in neuester Zeit entwickelte und vielfach verwendete Methode beruht hingegen auf der Reduktion von Aldehyden und Ketonen zu den entsprechenden Alkoholen mit Hilfe von Natriumborhydrid. Eine dritte Gruppe umfaßt die Verfahren, die auf der Kondensation der CO-Gruppen mit verschiedenen Carbonylreagentien beruhen, wobei die Umsetzung mit Hydroxylamin am gebräuchlichsten ist. Die Oxydationsmethoden erfassen vorwiegend die Aldehyde, während die Reduktions- und Kondensationsverfahren das Gesamtcarbonyl bestimmen.

[1] Österr. Chemiker-Ztg. **61**, 132—141 (1960). Inst. f. Chem. u. chem. Techn. d. Papieres u. Zellstoffes, Techn. Hochsch. Graz (Österreich). H. Garschagen

Den Carboxylgehalt von oxydierter Stärke bestimmen H. C. Cheung, B. Carroll und C. E. Weill[1] mit Hilfe von Methylenblau, das als Farbstoffkation mit den Carboxylgruppen der oxydierten Stärke im Verhältnis 1:1 reagiert. — *Arbeitsweise.* Die zu untersuchende Stärke wird zu einem Teig angerührt und dieser in kochendes Wasser gegossen. Nach 3 min Kochen kühlt man auf 20° C ab. Dann gibt man in mehrere 50 ml-Meßkolben je 5 ml Pufferlösung von p_H 8 (primäres Phosphat + Natronlauge), 5 ml 10^{-3} m Methylenblaulösung sowie steigende Mengen der obigen Probelösung (1—25 ml) und füllt zur Marke auf. Innerhalb von 10 min mißt man die Extinktion bei 580 nm. Die Farbstofflösung darf nicht länger als 4 min in der Meßzelle bleiben. Berechnung siehe Original.

[1] Analyt. Chemistry **32**, 818—820 (1960). Chem. Dep. Rutgers, The State Univ., Newark, N.J. (USA). G. Kainz

Die spektrophotometrische Bestimmung von Hydrochinon neben großen Mengen Hydrochinonmonomethyläther in monomerer Acrylsäure beschreiben R. J. Lacoste, J. R. Covington und G. J. Frisone[1]. Hydrochinon gibt mit Aminen ein blauviolett gefärbtes Reaktionsprodukt, der Monomethyläther nicht. n-Butylamin eignet sich am besten. Unter Luftausschluß bildet sich das blaue Produkt nicht, woraus geschlossen werden kann, daß zunächst Chinon entsteht, das dann mit dem Amin reagiert. Hydrochinon kann in Acrylmonomeren, die zur Polymerisationsverhinderung mit 0,1% Hydrochinonmonomethyläther versetzt werden, mit einer Empfindlichkeit von 10 ppm und einer Genauigkeit von $\pm 5\%$ relativ bestimmt

werden. — *Ausführung.* 1 ml Monomeres versetzt man in einem 100 ml-Meßkolben mit 50 ml Wasser und schüttelt mit 20 ml n-Butylamin kräftig. Nach dem Auffüllen wird die Lösung sofort in ein 250 ml-Becherglas gegossen und 15—20 min stehengelassen. Man mißt die Absorption der Lösung bei 345 nm gegen eine 20%ige wäßrige n-Butylaminlösung und entnimmt den Gehalt einer Eichkurve.

[1] Analyt. Chemistry **32**, 990—992 (1960). Rohm & Haas Co., Philadelphia (USA). MARGOT ZIMMERMANN

Die polarographische Bestimmung von monomerem Styrol in Polyesterharzen läßt sich schnell und genau nach folgender *Arbeitsvorschrift* von W. M. AYRES und G. C. WHITNACK[1] ausführen. 250—500 mg Harz werden zunächst 1 Std mit 50 ml 95%igem Äthanol geschüttelt und dann auf 100 ml aufgefüllt. 5 ml dieser Lösung werden mit 10 ml 95%igem Äthanol und 5 ml 0,1 m Tetrabutylammoniumchloridlösung vermischt und ohne Behandlung mit Stickstoff direkt von −2,0 bis −2,8 V gegen die gesätt. Kalomelelektrode bei 30° C polarographiert ($m = 5{,}37$ mg/sec, $t = 8{,}25$ sec, 91,5cm Hg-Säule bei offenem Stromkreis ohne angelegtes Potential). Zur Auswertung wird mit Eichpolarogrammen verglichen. In ausführlichen Analysen wird gezeigt, daß die Anwesenheit von Phthalaten, Fumaraten oder Maleaten keinen Einfluß auf die Bestimmung hat, da die Reduktionsstufen bei deutlich positiveren Potentialen liegen als beim Styrol (−2,53 V in 10^{-3} m Lösung). Die Bestimmungen sind auf 5 ppt genau ausführbar.

[1] Analyt. Chemistry **32**, 358—360 (1960). Chem. Div., Res. Dpt., U.S.Naval Ordnance Test Station, China Lake, Calif. (USA). K. CRUSE

Untersuchungen von Polystyrolgegenständen auf ihren löslichen Anteil an Monomeren werden von J. EISENBRAND und H. W. EICH[1] durchgeführt. — *Extraktion.* Um die Extraktionsversuche unter gleichen Bedingungen durchführen zu können, wurden aus den Kunststoffgegenständen Stücke von ungefähr 1 × 5 cm mittels einer Blechschere herausgebrochen. Jeweils zwei solcher Bruchstücke, die zusammen eine Oberfläche von ungefähr 20 cm² ergaben, wurden bei den Extraktionsversuchen eingesetzt. Als Extraktionsmittel dienten 50%iges und 20%iges Äthanol und Wasser. Jede Probe wurde hintereinander drei Extraktionen mit dem gleichen Extraktionsmittel je 24 Std unterworfen. Vor jeder neuen Extraktion wurden die Kunststoffbruchstücke mit dem jeweiligen Extraktionsmittel abgespült. Im Falle der Behandlung mit Wasser wurden die Proben mit kochendem Wasser übergossen und 24 Std stehengelassen. Die Extraktionen erfolgten in allen Fällen mit 10 ml Flüssigkeit, in die die Kunststoffstücke vollkommen eingetaucht waren. Während der 24 Std wurde des öfteren umgeschüttelt. *Die Bestimmung der herausgelösten Styrolmenge* erfolgte durch Messung der Lichtabsorption im Ultraviolett bei 245 nm. Bei dieser Wellenlänge hat das Styrol sein größtes Maximum[2]. Zur Aufstellung der Eichkurve dienten Lösungen von frisch dest. Styrol in Methanol. Styrolgehalte von 0,01 mg lassen sich noch bestimmen. — *Ergebnisse.* Bei Extraktionen vor allem mit 50%igem Alkohol ließen sich herausgelöste Styrolmengen nachweisen, die Bedarfsgegenstände dieser Kunststoffklasse als Behältnisse für Alkoholica ungeeignet machen. Die Mengen an herauslösbarem Styrol nehmen bei fortlaufenden Extraktionen ab. Bei 18 untersuchten Polystyrolproben werden bei der ersten Extraktion mit 50%igem Alkohol zwischen 0,18 und 0,93% monomeres Styrol herausgelöst.

[1] Z. Lebensmittel-Unters. u. -Forsch. **112**, 194—197 (1960). Chem. Untersuchungsamt f. d. Saarland, Saarbrücken. — [2] WARD, A. L., u. W. J. ROBERTS: Styrene, Intersci. Publ., Inc., New York 1951, S. 57. H. GARSCHAGEN

Zur Methanolbestimmung in Zwischen- und Endprodukten der Synthese von Lacken auf Terephthalsäurebasis empfehlen O. Mlejnek und H. Sečkářová[1], das Material im Wasserdampfstrom zu destillieren, das Methanol im Destillat in Formaldehyd überzuführen und diesen in Form des mit Schiffschem Reagens erhaltenen Farbkomplexes zu colorimetrieren. — *Ausführung.* Die mit Wasserdampf zu destillierende Lösung soll 100—200 mg Methanol enthalten, da die Destillationsverluste bei kleineren Mengen rasch ansteigen. Es sind 50 ml Destillat oder mehr zu sammeln. In Anwesenheit von Kresolen destilliert man unter Zusatz von 25 ml 0,5 n KOH-Lösung. Um Methanol in Destillaten zu bestimmen, die während der Umesterung von Dimethylphthalat mit dem Gemisch von Polyalkoholen anfallen, stellt man in Abwesenheit von Kresolen eine Stammlösung mit 0,5 g/100 ml her, verwendet zur Destillation 10 ml, sammelt 100 ml Destillat und benutzt davon 2 ml zur Methanolbestimmung. In Anwesenheit von Kresolen destilliert man 0,5—1 g Probe in Anwesenheit von 25 ml 0,5 n Kalilauge bis zu einem Volumen von 25 ml Destillat und nimmt davon 5 ml zur Analyse. Zur Bestimmung der nicht umgesetzten Methylestergruppen im fertigen Polyester erhitzt man 0,5 –1 g Probe mit 25 ml 0,5 n Kalilauge 1 Std am Rückflußkühler, destilliert im Wasserdampfstrom bis zu einem Volumen von 100 ml Destillat und verwendet 5 ml davon zur Methanolbestimmung. Allgemein soll die Methanolbestimmung in Lösungen durchgeführt werden, die 1—5 mg Methanol enthalten. Man verdünnt sie im 100 ml-Meßkolben mit Wasser auf 10 ml, erwärmt im Wasserbad auf 35° C, gibt 2 ml 3%ige $KMnO_4$-Lösung zu, beläßt weitere 10 min bei 35° C, entfernt den $KMnO_4$-Überschuß mit 2 ml 5%iger Oxalsäurelösung und versetzt nach genau 2 min mit 5 ml Schiffschem Reagens (1 g Krist. Fuchsin + 8 g Natriumhydrogensulfit im Liter). Nach 1 Std Stehen bei 35° C läßt man abkühlen, füllt zur Marke auf und mißt unter Verwendung von Grünfilter (500—560 nm). Der Methanolgehalt wird der gleichartig hergestellten Eichkurve entnommen. Nach der statistischen Auswertung liefert das Gesamtverfahren Resultate mit wahrscheinlichen relativen Fehlern von ± 2—5%.

[1] Chem. Průmysl **10**, 217—219 (1960) *(Slowakisch)*. (Mit engl. Zus.fass.) Forsch.-Inst. f. Kabel u. Isolatoren, Bratislava (ČSR). A. Kurtenacker

Quecksilberfulminat läßt sich nach J. Hetman[1] mit einem *Kathodenstrahlpolarographen* an einer Reduktions- oder Oxydationsspitze quantitativ bestimmen, wenn in einer Grundlösung gearbeitet wird, die 10% Pyridin und 90% 1 n Kaliumnitratlösung enthält und wenn der Gehalt an Quecksilberfulminat 10—50 μg/ml beträgt. Zur Darstellung der Oxydationsspitze wird von —0,5 V, für die Reduktionsspitze von —0,05 V beginnend polarographiert. Die Spitzenhöhen sind dem Gehalt direkt proportional. — *Fulminathaltiges Kaliumchlorat* (Gehalte 1:4 bis 4:1) wird zunächst in Pyridin (50 ml je 200 mg Gemisch) aufgenommen und mit 1 n Kaliumnitratlösung zu 100 ml ergänzt und gelöst. 0,1 ml dieser Lösung werden mit 9,9 ml Grundlösung vermischt (p_H 8,8). Zusätze von Bleinitrat, Natriumazid oder Quecksilber(II)-chlorid beeinflussen die Spitzen nicht. Bei Anwesenheit tritt eine zusätzliche Oxydations- bzw. Reduktionsspitze auf, deren Maximum um etwa 100 mV verschoben ist, so daß erst bei Aufnahme eines Polarogramms 1. Ableitung beide Spitzenhöhen nebeneinander auswertbar werden. Mit Cyanat treten keine Veränderungen des Polarogramms auf. Starke Erniedrigungen der Fulminat-Spitzenhöhen werden durch Kupferzusätze erzeugt.

[1] Talanta (London) **3**, 127—130 (1959). Southern Instruments Ltd., Camberley, Surrey (England). K. Cruse

Zur polarographischen Bestimmung von Nitroglycerin in Treibstoffmischungen und in Sprengstoffen haben A. F. Williams und D. Kenyon[1] das früher verwendete Analysenverfahren mit dem Kathodenstrahlpolarographen (Southern

Instr. Ltd.[2]) verwendet und festgestellt, daß sich entgegen gewöhnlichen Polarogrammen in alkoholisch-wäßriger Lösung von Tetramethylammoniumjodid mit nur einer Stufe mit dem Kathodenstrahlpolarographen Dreispitzen-Oscillogramme gewinnen lassen, an denen die Nitroglycerinbestimmung auch neben Dinitroglykol zuverlässig ($\pm 2\%$) möglich ist, wenn die Spitze bei $-0{,}25$ V gegen die Quecksilberbodenelektrode ausgewertet wird. Die verwendete Grundlösung besteht aus gleichen Volumteilen Methanol und 0,1 m wäßriger Tetramethylammoniumjodidlösung. Bei Untersuchung von Treibstoffen wird eine Ätherextraktion vorgeschaltet (6 Std für 1 g Probe in G3-Tiegeln), der Extrakt eingedunstet und mit Methanol zu 100 ml ergänzt. Beträgt der Nitroglyceringehalt dieser Lösung mehr als 5%, so werden 10 ml dieser Lösung mit weiterem Methanol auf das Zehnfache verdünnt, bevor die Lösung mit Methanol und Tetramethylammoniumjodidlösung versetzt und nach Behandeln mit Stickstoff (5—10 min) bei $-0{,}1$ V beginnend polarographiert wird. (Der Nitroglyceringehalt der Endlösung soll zwischen 25 und 150 μg/ml, bei Untersuchung von Sprengstoffen bei 300 μg/ml, liegen.) Von reduzierenden Begleitern völlig freie Lösungen lassen sich leichter an der dritten Spitze bei $-0{,}75$ V analysieren, wenn mit Eichpolarogrammen und Blindversuch verglichen wird (Beginn des Polarogramms bei $-0{,}4$ V). Bei Gegenwart von 40 μg Dinitroglykol und 5 μg Nitrotoluol je Milliliter liegt der Fehler nicht über 3%. Die *Spitzenhöhen für Nitroglycerin* ($-0{,}25$, $-0{,}45$ und $-0{,}75$ V) wie die für *Dinitroglykol* ($-0{,}45$ und $-0{,}75$ V) sind der Konzentration proportional, die Spitzenhöhen für Nitrotoluole liegen bei $-0{,}67$, $-0{,}80$ und $-0{,}82$ V.

[1] Talanta (London) **3**, 160—171 (1959). I.C.I. Ltd., Nobel Div., Steventon, Ayrshire (Schottland). — [2] Williams, A. F., u. D. Kenyon: Talanta (London) **2**, 79 (1959). K. Cruse

Über die Extraktion von störenden Stoffen bei der Bestimmung von Furazolidon in Futtermitteln berichten P. A. Lewis, M. T. Miller, C. F. Berg und L. R. Stone[1] in Weiterentwicklung einer früher beschriebenen Methode[2]. Die Wirksamkeit des Aluminiumoxyds kann durch vorhergehendes Waschen mit dest. Wasser oder verd. Salzsäure erhöht werden. An Stelle von Aluminiumoxyd kann auch Kieselgel verwendet werden, jedoch wird dann der Dimethylformamidextrakt an Stelle von Wasser mit Dimethylformamid verdünnt. Diese Modifikationen sollen jedoch nur bei Anwesenheit von großen Mengen störender Substanzen angewendet werden, da andernfalls der Mehraufwand an Arbeit nicht gerechtfertigt ist.

[1] J. Assoc. off. agric. Chemists **43**, 305—307 (1960). Midwest Res. Inst., Kansas City 10, Mo, und Hess and Clark, Inc., Ashland, Ohio (USA). — [2] Stone, L. R., P. A. Lewis, M. T. Miller u. C. F. Berg: J. Assoc. off. agric. Chemists **42**, 615 (1959); vgl. diese Z. **175**, 389 (1960). H. Garschagen

Für die Bestimmung von Glycarbylamid in Futtermitteln gibt C. R. Szalkowski[1] eine Methode bekannt, die das Ergebnis von Gemeinschaftsuntersuchungen ist. Das Glycarbylamid wird mit Dimethylformamid aus dem Material extrahiert, gründlich gereinigt und in alkalischer Lösung bei 283 nm spektrophotometrisch bestimmt. Die Genauigkeit beträgt $2{,}0—2{,}3\%$. — *Arbeitsweise.* 25 g Futtermittelprobe mit etwa 1,2 mg Glycarbylamid werden in einer geschlossenen Flasche mit 200 ml Dimethylformamid 1 Std magnetisch gerührt, in ein Zentrifugenglas überführt und 3—5 min zentrifugiert. Nach Zugabe von 5—10 g Supercel als Filterhilfe filtriert man durch Whatman-Filter Nr. 42 auf einem Büchner-Trichter. 100 ml des klaren Filtrates gibt man auf eine Al_2O_3-Säule (500×22 mm) mit 15 g Al_2O_3 und wäscht mit 2mal 25 ml absol. Methanol nach. Die Waschlösung wird

verworfen. Dann eluiert man mit 4mal 50 ml Wasser und läßt das Eluat durch eine Kolonne (240×9 mm) mit IRA 400 (gewaschen mit je 250 ml Wasser, 10%iger Natronlauge, 10%iger Salzsäure, Wasser, 10%iger Natronlauge und Wasser bis zur Neutralreaktion) mit einer Geschwindigkeit von 2—3 ml/min laufen. Nachgewaschen wird mit 10, 20 und 20 ml Wasser. Dann eluiert man mit 15 ml-Portionen verd. Salzsäure (1 + 9) und fängt nach Verwerfen der ersten 3 ml in einem 50 ml-Kolben bis zur Marke auf. 25 ml versetzt man mit 1,0 ml wäßriger Bromlösung (1,5 g $KBrO_3$ + 7,5 g KBr in 250 ml), nach 3 min mit 1,0 ml 2%iger $NaHSO_3$-Lösung und nach wiederum 3 min mit 5,0 ml Alkalilösung (20 g $NaBO_2 \cdot 4H_2O$ + 45 g NaOH in 200 ml) und schüttelt alles gut durch. 10 ml dieser Lösung gibt man in ein großes Reagensglas (*A*). Zum Rest fügt man 1,0 g rotes Quecksilberoxyd, schüttelt 10 min, zentrifugiert und überführt 10 ml des Überstandes in ein weiteres Reagensglas (*R*). In beide Gläser gibt man 1,0 ml Kaliumcyanidlösung (1 g KCN in 100 ml 1 n Natronlauge) und mischt durch. Innerhalb von 3 min mißt man die Absorption von *A* gegen *R* bei 283 nm in Quarzzellen. Die Lösung *R* soll nicht unnötig dem Licht ausgesetzt werden. 100 ml Standardlösung in Dimethylformamid (6,4 µg/ml) werden genauso behandelt.

[1] J. Assoc. off. agric. Chemists **43**, 284—286 (1960). Merck Chem. Div., Merck & Co., Inc., Rahway, N. J. (USA). MARGOT ZIMMERMANN

Schädlingsbekämpfungsmittel. *Die Bestimmung der synergetisch wirkenden Bestandteile in Insecticid-Aerosolen* nimmt T. ŌBA[1] infrarotspektrophotometrisch vor. Von *Lethan 384*, *Allethrin (Pyrethrin)*, *MGK 264*, *Piperonylbutoxyd* und *Piperonylsulfoxyd* werden die IR-Spektren von 650—4000 cm^{-1} aufgenommen. Als Schlüsselbanden werden gewählt (in der gleichen Reihenfolge): 2155 cm^{-1}, 1720, 1180, 943 und 945 cm^{-1}. In 0,1 mm-Zellen sind die Verbindungen nach der Grundlinienmethode auf ± 0,2% genau bestimmbar.

[1] Jap. Analyst **9**, 601—604 (1960) [Japanisch]. (Nach engl. Zus.fass. ref.) Nat. Hyg. Lab. (Japan). MARGOT ZIMMERMANN

Zur Bestimmung von geringen Mengen Dieldrin in besprühtem Spezialpapier verwendeten E. A. BAKER und E. J. SKERRETT[1] ihre früher mitgeteilte[2] Methode, die auf der Farbreaktion mit 2,4-Dinitrophenylhydrazin beruht. — *Arbeitsweise.* Etwa 33 cm^2 des Papiers werden nacheinander in 3 Bechergläsern, die je 6 ml Benzol enthalten, gewaschen. Die vereinigten Auszüge werden mit je 0,5 g Calciumoxyd und Aktivkohle (siehe unten) versetzt und auf eine Chromatographiesäule (1,5 cm ∅) aufgegeben. Diese enthält 5 g Aluminiumoxyd (Brockmann, Aktivitätsstufe II) und darüber 5 g wasserfreies Natriumsulfat. Man wäscht die Säule 4mal mit je 5 ml Benzol und dampft die vereinigten Eluate im Vakuum auf einem Wasserbad von 60° C zur Trockne. Nach Zugabe von 1 ml Essigsäureanhydridlösung (siehe unten) wird 30 min in einem Ölbad auf 100° C erhitzt. Nach dem Abkühlen versetzt man mit 1 ml Hydrolysereagens (siehe unten) und erhitzt nochmals 30 min auf 100° C. Man kühlt ab und überführt mit 5 ml Benzol und 20 ml Wasser in einen Scheidetrichter. Nach Schütteln und Phasentrennung wird die Benzolphase mit 10 ml 10 n Natronlauge und dann mit 20 ml Wasser gewaschen. Man filtriert durch eine 2 cm hohe Schicht von granuliertem wasserfreiem Natriumsulfat, wäscht mit 10 ml Benzol nach und dampft die vereinigten Filtrate zur Trockne. Nach Lösen des Rückstandes in 0,5 ml Äthanol versetzt man mit 0,1 ml 2,4-Dinitrophenylhydrazinlösung (siehe unten) und erhitzt 30 min auf 60° C. Man spült mit 5 ml Benzol in einen Scheidetrichter über, schwenkt etwa 1 min um und wäscht das Kölbchen mit 1 ml Benzol nach. Dann schüttelt man nacheinander mit 10 ml konz. Salzsäure, 5 ml 10 n Natronlauge, 5 ml konz. Salzsäure sowie

20 ml Wasser. Die Benzolphase wird durch eine 0,5 cm hohe Schicht von wasserfreiem Natriumsulfat in einen verschließbaren graduierten Zylinder filtriert und mit Benzol nachgewaschen, bis 7,5 ml Filtrat angefallen sind. Nach Zugabe von 2,5 ml Äthanol und 1 Tr. 25%iger Tetraäthylammoniumhydroxydlösung wird gründlich gemischt und nach 1—10 min die Lichtabsorption bei 440 nm in einer 1 cm-Küvette gemessen. Der Gehalt an Dieldrin wird unter Berücksichtigung eines analog angesetzten Reagentienblindwertes einer Eichkurve entnommen. — Nach den Beleganalysen werden zugesetzte Dieldrinmengen von 10—100 µg gut wiedergefunden. — Die Methode ist auch zur Dieldrinbestimmung in *Runkelrübenblättern* geeignet, obwohl in diesem Fall die Anwesenheit pflanzlicher Substanzen höhere Blindwerte verursacht. — *Aktivkohle.* 100 g Darco G-Kohle werden unter Rühren 2—3 Std mit 200 ml konz. Salzsäure gekocht. Nach Abdekantieren der Säure wird 2 mal mit 500 ml Wasser gewaschen, filtriert und getrocknet. Dann wird in einer Soxhletapparatur 3 Std mit Eisessig extrahiert, 2 mal mit 500 ml Wasser verrührt, abgesaugt und bei 110° C getrocknet. — *Essigsäureanhydridlösung.* 10 ml Essigsäureanhydrid (— 5 bis 0° C) versetzt man mit 0,1 ml Schwefelsäure und gibt 1 ml des Gemisches zu 9 ml auf 0° C gekühltem Essigsäureanhydrid. — *Hydrolysereagens.* 10 ml konz. Schwefelsäure werden mit 30 ml Wasser vermischt und nach dem Abkühlen 60 ml Eisessig zugegeben. Im Kühlschrank aufbewahren. — *2,4-Dinitrophenylhydrazinlösung.* Von 2 mal aus Benzol umkristall. Reagens werden täglich 10 mg in 5 ml 20 Vol-%iger Schwefelsäure gelöst und unmittelbar vor Gebrauch mit 0,1 ml Benzol extrahiert.

[1] Analyst **85**, 184—187 (1960). Res. Station, Long Ashton, Bristol (England). — [2] Skerrett, E. J., u. E. A. Baker: Analyst **84**, 376 (1959); vgl. diese Z. **175**, 395 (1960). H. Garschagen

Eine colorimetrische Methode für die Bestimmung von Parathion gibt K. Helrich[1] bekannt. Sie beruht auf der Überführung von Parathion in p-Nitrophenol, das in alkoholischer Lösung colorimetrisch gemessen werden kann. — *Arbeitsweise.* 1 g Probe schüttelt man in einem 100 ml-Meßkolben mit 50 ml Alkohol 10 min, füllt auf und filtriert. — Zur *Bestimmung des freien p-Nitrophenols* in der Probe pipettiert man einen aliquoten Teil von 10 ml in einen 100 ml-Meßkolben, füllt mit 50%igem Alkohol auf, gibt 5 Tr. 1 n Kalilauge in 50%igem Alkohol zu und mißt innerhalb von 2 min die Absorption bei 405 nm gegen 50%igen Alkohol. — Zur *Bestimmung von Parathion* entnimmt man weitere 5 ml der Probelösung, versetzt sie im 200 ml-Rundkolben mit 5 ml 1 n Kalilauge in 50%igem Alkohol und erhitzt 30 min am Rückfluß. Die abgekühlte Lösung wird im 100 ml-Kolben aufgefüllt und wie oben vermessen. Der Gehalt an Parathion wird nach Abzug des freien p-Nitrophenols unter Verwendung der Faktoren Parathion = 0,478 p-Nitrophenol und Methylparathion = 0,524 p-Nitrophenol errechnet.

[1] J. Assoc. off. agric. Chemists **43**, 344—345 (1960). New Jersey Agric. Exp. Station, New Brunswick, N. J. (USA). Margot Zimmermann

Ein papierchromatographisches Verfahren zum Nachweis und zur Trennung von E 605, Methyl-E 605 und Chlorthion gibt H. Sperlich[1] bekannt. — *Arbeitsweise.* Man rollt einen 12×15 cm großen Streifen Schl. & Sch.-Papier Nr. 2043 b oder Macherey-Nagel Nr. 261 zu einem Zylinder und taucht diesen mittels einer Pinzette 5 sec lang in eine 10 Vol-%ige Lösung von Rapsöl in Petroläther, die sich in einem schmalen Glaszylinder befindet. Nach Verdunsten des Lösungsmittels bringt man auf die vorher markierten Startpunkte die Testlösung. Diese gewinnt man durch Extraktion des Untersuchungsmateriales (Mageninhalt o. a.) mit Benzol, Abdampfen des Extraktionsmittels im Warmluftstrom und Lösen des Rückstandes in Äthanol

zu einer 0,5—1,0%igen Lösung oder durch Wasserdampfdestillation der Analysenprobe bei weinsaurer Reaktion und Ausäthern des Destillates, Abdampfen des Äthers und Lösen des Rückstandes in Äthanol. Auch Lösungen der einzelnen Handelsprodukte in Äthanol werden verwendet. Man entwickelt je 1 Tr. der Lösungen aufsteigend während etwa 2 Std mit 70%igem Methanol, bis die Lösungsmittelfront 10 cm über die Startlinie hochgestiegen ist. Nach dem Trocknen des Papierchromatogrammes im Warmluftstrom besprüht man dieses mit einer unmittelbar vor dem Gebrauch hergestellten 10%igen wäßrigen Verdünnung einer handelsüblichen 15%igen $TiCl_3$-Lösung und bringt das noch reagensfeuchte Papier für 3 min in ein verschließbares Becherglas, dessen Boden mit etwas 25%igem Ammoniak bedeckt ist. Nach dem Trocknen im Warmluftstrom hängt man das Chromatogramm 2 min lang in ein verschließbares Becherglas mit konz. Salzsäure und bringt es unmittelbar darauf in die Diazotierkammer. Diese besteht aus einem 2 l-Zylinder, auf dessen Boden sich ein mit Amylnitrit gefülltes Schälchen befindet. (Für große Chromatogramme und entsprechend große Gefäße ist das leichter flüchtige Äthylnitrit besser geeignet. Dieses wird aus einem Gemisch von Äthanol und gesätt. $NaNO_2$-Lösung durch Zusatz von 2—3 Tr. Salzsäure entwickelt.) Nach 2 min Verbleib nimmt man das Papier heraus und besprüht es sofort mit einer Lösung von 0,2 g N-(1-Naphthyl)-äthylendiaminhydrochlorid in 50 ml dest. Wasser, die mit 95%igem Äthanol auf 100 ml ergänzt wurde (im Kühlschrank mehrere Wochen haltbar). E 605 und Methyl-E 605 färben sich violett. Chlorthion gibt einen rötlichvioletten Flecken, der am nächsten Tage nach dem Besprühen mit 1%iger Wasserstoffperoxydlösung sofort rostbraun bis gelb wird. Die Empfindlichkeit beträgt 1 μg Substanz.

[1] Dtsch. Apotheker-Ztg. **100**, 774—777 (1960). Chem. Landesuntersuchungsanstalt, Stuttgart. K. Söllner

Bestimmung von Malathion. S. D. Upham[1] schlägt auf Grund einer Zusammenarbeit von 10 Laboratorien vor, das Infrarotverfahren als AOAC (Association of Official Agricultural Chemists)-Methode aufzunehmen. Die Bestimmung des Malathions erfolgt in Acetonitril als Lösungsmittel durch Messung der Absorption bei 12,2 μ. Das colorimetrische Verfahren[2] wird modifiziert und als mögliche zweite AOAC-Methode empfohlen.

[1] J. Assoc. off. agric. Chemists **43**, 360—364 (1960). American Cyanamid Co., Princeton, N. J. (USA). — [2] Norris, M. V., W. A. Vail u. P. R. Averell: J. Agric. Food Chem. **2**, 570 (1954). H. Garschagen

Die Analysenmethoden der Dithiocarbamidverbindungen, die als Fungicide Verwendung finden, bespricht G. Balif[1] an Hand der Literatur und eigener Erfahrungen. *Der qualitative Nachweis* beruht auf der Reaktion mit Kupfersulfatlösung (brauner Niederschlag, in Chloroform mit gelber bis brauner Farbe löslich), wobei die Dimethyldithiocarbaminate in der Kälte, Tetramethylthiuramdisulfid (TMTD) erst in der Hitze reagieren. Weitere Nachweise gründen sich auf die Rhodanbildung mit KCN in schwach saurer Lösung in der Kälte und auf die Freisetzung von CS_2 beim Kochen in schwach saurer Lösung. Ein einfaches Verfahren *zur quantitativen Bestimmung* beruht auf der Extraktion mit spezifischen Lösungsmitteln, wofür Verf. folgende *Arbeitsweise* vorschlägt. Man mischt 1 g Probe mit 10 g Silicagel (Korngröße 60 μ), füllt in eine chromatographische Säule und eluiert mit 100—150 ml Chloroform in einen tarierten Kolben. Das Lösungsmittel wird anschließend auf dem Wasserbade abdestilliert; der Rückstand wird gewogen und auf Grund seines Schmelzpunktes identifiziert. Für die in Chloroform unlöslichen Äthylenbisdithiocarbaminate ist das Verfahren ungeeignet, dagegen läßt es sich

sehr gut zur Trennung eines Gemisches von TMTD und γ-Hexachlorcyclohexan (HCH) in Insecticiden verwenden. Man behandelt in diesem Fall zunächst mit Petroläther auf der Säule, wobei HCH in Lösung geht und gewogen wird, anschließend wird TMTD mit Chloroform eluiert und gewogen. — Die Schwefelbestimmung in den in Rede stehenden Substanzen erfolgt zweckmäßig durch Oxydation mit Perhydrol in konz. Natronlauge zu Sulfat und Weiterverarbeitung nach dem Benzidinverfahren. In Anwesenheit anderer Schwefelverbindungen (Metallsulfide, Sulfonate usw.) ist das Verfahren ohne vorherige Abtrennung nicht anwendbar. Die Stickstoffbestimmung (nach KJELDAHL) eignet sich gut zur Gehaltbestimmung, da die Beimengungen in den technischen Produkten meist stickstofffrei sind. Dagegen sind die auf die Bestimmung der Metalle (Fe, Zn) gegründeten Verfahren nicht zu empfehlen, weil die Metalle oft auch in anderen Formen, z. B. als Sulfide vorliegen. Von den in der Literatur zur Bestimmung von TMTD beschriebenen colorimetrischen Methoden hat sich das Verfahren von W. FISCHER[2] bewährt, das auf der Umsetzung in Dithiocarbaminat mit Kaliumhydroxyd in alkoholischer Lösung beruht.

[1] Rev. Chim. (Bucarest) **11**, 338—341 (1960) [Rumänisch]. (Mit dtsch., franz. u. engl. Zus.fass.) Landwirtsch. Forsch.-Inst., Akad. R.P.R. (Rumänien). — [2] Diese Z. **137**, 90 (1952). A. KURTENACKER

Eine colorimetrische Bestimmungsmethode des systemischen Insecticides Thimet (Phorate), die auf der Reaktion von Formaldehyd mit Chromotropsäure beruht, beschreiben P. A. GIANG und M. S. SCHECHTER[1]. Noch 0,10 ppm Insecticid können in 100 g Pflanzenmaterial nachgewiesen werden. Die Methode kann in Modifikation auch bei anderen organischen Phosphorinsecticiden mit Methylenstruktur und Formaldehydabspaltung bei Hydrolyse benutzt werden. — *Arbeitsweise.* Die in kleine Stücke geschnittene Pflanzenprobe wird mit 2 ml Chloroform je Gramm Substanz 3 min maceriert, durch ein Tuch gefiltert, mit gesätt. Kochsalzlösung gewaschen und die Chloroformschicht abgetrennt, entweder durch Zentrifugieren oder durch Filtrieren im Gooch-Tiegel, der Baumwolle und wasserfreies Natriumsulfat enthält. Der Chloroformextrakt wird in einem Erlenmeyer-Kolben auf 100 ml eingedampft und mit 5 ml Perbenzolsäurelösung (5 ml Benzollösung nach[2] auf 50 ml mit Chloroform verdünnt) oxydiert. (Kolben verschließen und 10 min stehen lassen). Der frisch oxydierte Extrakt wird nun auf eine adsorptionschromatographische Säule (20 × 400 mm) gegeben, die mit 10 g Nuchar-Hyflo-Supercel-Mischung (siehe unten) je 100 g Pflanzensubstanz in Chloroformaufschlämmung bepackt ist. Gepackt wird mit geringem Luftdruck und obenauf wird eine etwa 5 cm dicke Schicht von wasserfreiem Natriumsulfat gegeben, die mit ungefähr 50 ml Chloroform eingeschlämmt wird. Wenn die Chloroformmenge noch nicht ganz eingezogen ist, wird sofort der oxydierte Chloroformextrakt aufgegeben. Wenn nötig, muß ein gewisser Luftdruck angewendet werden. Es sollen jedoch nicht mehr als 60 Tr. in der Minute die Säule verlassen. Wenn der Extrakt eingezogen ist, werden etwa 100 ml weiteres Chloroform zugegeben. Das Eluat wird in einem 500 ml-Scheidetrichter gesammelt, zuerst mit 100 ml 0,5%iger frisch angesetzter Natriummetabisulfitlösung und dann mit drei 150 ml-Portionen gesätt. Kochsalzlösung gewaschen und durch eine Schicht wasserfreies Natriumsulfat im Gooch-Tiegel filtriert. Das Chloroform wird nun auf dem Dampfbad abdestilliert bis auf einen kleinen Rest, welcher bei Zimmertemperatur im rotierenden Evaporator bei leichtem Vakuum entfernt wird. Der wachsartige Rückstand wird nun mit 20 ml Wasser auf dem Dampfbad erhitzt bis es geschmolzen ist (umschwenken), im Eisbad abgekühlt und mit Vakuum durch eine 0,5—1 cm Schicht Attaclaymischung auf Filterpapier in einem Gooch-Tiegel filtriert (Kolben mit 10 ml Wasser nachwaschen). Während der Filtration darf der Filterkuchen nicht trocken

werden. Das Filtrat wird nun mit 50 ml Chloroform mindestens 1 min ausgeschüttelt, die Chloroformschicht durch eine Schicht von wasserfreiem Natriumsulfat filtriert, die Ausschüttelung mit 25 ml Chloroform wiederholt und das Chloroform durch dieselbe Natriumsulfatschicht filtriert. Das Chloroform des Extraktes wird nun wie oben wieder abdestilliert und zum Rückstand 3 ml 0,5 n Natronlauge gegeben, nachdem dieser quantitativ in ein Reagensglas überführt worden ist. Nun wird 1 min im Wasserbad erhitzt und nach Abkühlen werden 3 ml Chromotropsäurereagens (siehe unten) zugegeben. Das Reagensglas wird geschlossen und geschüttelt. Im kochenden Wasser wird 45 min erhitzt (gelegentlich schütteln). Dann wird abgekühlt, auf 6 ml mit Wasser verdünnt, gut gemischt und im Beckman Modell B bei 570 nm gegen einen Blindwert gemessen. Die Werte werden mit einer Standardkurve, die mit 0—0,5 mg Phorate hergestellt ist, und die bis 100 μg eine Gerade darstellt, verglichen. — *Nuchar-Hyflo-Supercel-Mischung.* Man kocht eine ausreichende Menge Nuchar 20 min mit konz. Salzsäure, wäscht mit Wasser und neutralisiert gegen Lackmus. Dann wäscht man mit 95%igem Äthanol und trocknet (120° C). 3 Teile dieser aktivierten Substanz mischt man mit 1 Teil Hyflo-Supercel. — *Chromotropsäurereagens.* 16 g 4,5-Dihydroxy-2,7-naphthalindisulfonsäure-Natriumsalz werden in konz. Schwefelsäure zu 1 Liter gelöst und in brauner Flasche gelagert. Die Lösung hält sich etwa 2 Wochen.

[1] J. agric. Food Chem. **8**, 51—54 (1960). Entomology Res. Div., Agric. Res. Service, U.S. Dept. Agric., Beltsville, Md. (USA). — [2] Adams, R.: Org. Reactions **7**, 393 (1953). — Braun, G.: Org. Syntheses, Coll. Vol. **1**, 2nd edit., S. 431 (1941).

W. Grütz

Die polarographische Bestimmung von Aminophenon B und SU 4885. L. Stárka und I. Buben[1] stellten fest, daß Aminophenon B [3,3-bis-(p-Aminophenyl)-butan-2-on] und SU 4885 [1,1-Dimethyl-2-oxoäthylen-bis-3-pyridin] in wäßriger Lösung polarographisch reduzierbar sind (2-elektronig), und daß die kathodischen Stufenhöhen zur quantitativen Bestimmung geeignet sind. Wird in 0,1 n LiCl-, LiOH- oder in McIlvain-Pufferlösung nach Behandeln mit Stickstoff (3 min) polarographiert (t = 2,6 sec in 0,1 n LiCl-Lösung, m = 3,05 mg/sec bei 60 cm Hg-Säule), so ist die Höhe der Diffusionsstufe bei $E_{1/2}$ = — 1,40 bzw. — 1,22 V gegen die gesätt. Kalomelelektrode in 0,1 n LiCl-Lösung im Bereich $1—5 \cdot 10^{-4}$ m Lösungen der Konzentration linear proportional, so daß sich auch beide Substanzen nebeneinander bestimmen lassen. Die Reduktionsstufe für SU 4885 wird in McIlvain-Pufferlösung bei steigendem p_H-Wert zu negativeren Potentialen verschoben (83,6 mV/p_H), Aminophenon B liefert in diesen Lösungen keine Stufe. Selten auftretende Maxima werden durch Gelatinezusatz beseitigt. SU 4885 kann in Adrenalin-Homogenisaten durch Polarographie in Ringer-Krebs-Phosphatpufferlösung gut bestimmt werden.

[1] J. Pharmacy Pharmacol. **12**, 175—178 (1960). Res. Inst. of Endocrinology, Prag (ČSR).

K. Cruse

Die Verfahren zur Bestimmung oberflächenaktiver Substanzen behandelt G. T. Walker[1] in einer Übersicht. Alle chemischen Verfahren beruhen auf der Anfärbung des oberflächenaktiven Stoffes mit einem Farbstoff, Extraktion in ein geeignetes, meist organisches Lösungsmittel und anschließender colorimetrischer Bestimmung; die physikalischen Verfahren auf den oberflächenaktiven Eigenschaften. Es werden in kurzer Form 19 Literaturstellen behandelt.

[1] Seifen, Öle, Fette, Wachse **86**, 595—596 (1960).

Margot Zimmermann

Zur papierchromatographischen Reinheitsprüfung von Bisphenol A empfehlen G. Challa und P. H. Hermans[1] ein einfaches Verfahren, das sich auch zur quantitativen Bestimmung eignen soll. Unter den angegebenen Bedingungen werden

neben der Hauptkomponente p,p'-Bisphenol [2,2-Bis-(4-hydroxyphenyl)-propan] drei Verunreinigungen, und zwar o,p'-Bisphenol [2-(2-Hydroxyphenyl)-2-(4-hydroxyphenyl)propan], das Codimere [4,4'-Hydroxyphenyl-2,2,4-trimethylchroman] und Trisphenol [2,4-Bis(α,α-dimethyl-4-hydroxybenzyl)phenol] erfaßt. Bei reinen Produkten werden die Verunreinigungen durch Vakuumsublimation angereichert. — *Arbeitsweise. Papierchromatographie.* 0,005 ml einer 5%igen alkoholischen Lösung der Probe bzw. des Sublimats werden auf Whatman-Papier Nr. 1 (25×32 cm) aufgetragen. Der Papierstreifen wird zylindrisch gerollt und in ein mit einem Deckel versehenes Glasgefäß gebracht, das außer der Schale mit dem Fließmittel [45 Volumteile 1-Propanol + 55 Volumteile Leichtbenzin (KP 100—140° C)], in das der Papierzylinder eintaucht, eine Schale mit 25%iger Ammoniaklösung enthält. Nach einer Laufzeit von 7 Std bei 20° C wird das Papier an der Luft getrocknet und nacheinander mit 5%iger wäßriger Sodalösung und einer 0,5%igen wäßriger Lösung von diazotierter Sulfanilsäure besprüht. Folgende Flecken treten auf (Substanz, R_f-Wert, Farbe des Fleckens): *Trisphenol* ~0,0, rötlich; *p,p'-Bisphenol* ~0,35, gelb; *o,p'-Bisphenol* ~0,6, rotbraun; *Codimeres* ~1,0, orange. Die R_f-Werte hängen vom Verhältnis Propanol-Leichtbenzin ab. — *Vakuumsublimation.* 100 mg der Probe werden in einer von D. Heikens[2] entwickelten Apparatur $1^1/_2$ Std bei 96° C und 1 Torr sublimiert. Dabei sublimiert der größte Teil o,p'-Bisphenol und Codimeres und nur ein kleiner Teil p,p'-Bisphenol. Zur Erfassung des gesamten o,p'-Bisphenols und Codimeren muß 6 Std sublimiert werden. Bei 156° C geht schließlich p,p'-Bisphenol vollständig über. Es bleibt ein geringer Rückstand, der von den Verfassern mit großer Wahrscheinlichkeit als Trisphenol angenommen wird. — Durch Vergleich mit Proben bekannten o,p'-Bisphenolgehaltes ist eine quantitative Bestimmung dieser Komponente möglich. Ferner wurde festgestellt, daß eine lineare Abhängigkeit der Schmelzpunktserniedrigung vom o,p'-Gehalt besteht.

[1] Analyt. Chemistry **32**, 778—779 (1960). Inst. Cellulose Res., Utrecht (Niederlande). — [2] Heikens, D.: Recueil. Trav. chim. Pays-Bas **75**, 1199 (1956).

H. Garschagen

Acrolein in Fermentationsprodukten, wie z. B. in Butanoldestillaten, läßt sich nach I. Matubara und S. Kinoshita[1] gut polarographisch bestimmen, wenn in auf p_H 8 gepufferter 0,1 n Lithiumchloridlösung gearbeitet und die erste der drei Stufen auf ihre Höhe ausgewertet wird. Wegen der großen Temperaturabhängigkeit der Höhe (2,8% je Grad) ist unbedingt konstante Temperatur erforderlich. Gehalte von 10—784 μg Acrolein je Milliliter werden bestimmt. In handelsüblichem Butanol sind Gehalte bis hinauf zu 0,023% bestimmbar. Die p_H-Abhängigkeit des Polarogramms zwischen den p_H-Werten 2,8 und 12,3, der Einfluß von Äthanol- und Acetonzusatz und die Abhängigkeit der Stufenhöhe von der Zeit bei p_H 8 und 10 werden ebenfalls untersucht und erörtert.

[1] Jap. Analyst **9**, 147—151 (1960) [Japanisch]. (Nach engl. Zus.fass. ref.) Kyowa Fermentation Industry Co., Ltd., Tokyo Res. Lab. (Japan). K. Cruse

Zur titrimetrischen Mikrobestimmung von Hydrochinon (HC) als Antioxydans in Fetten und Ölen (1.), in photographischen Entwicklern (2.) oder als Konservierungsmittel in Narkoseäther (3.) haben M. Z. Barakat, S. Shehab und A. M. Abdalla[1] folgendes *Verfahren* ausgearbeitet. In einem 50 ml-Erlenmeyer-Kolben versetzt man eine abgemessene Menge einer etwa 1 mg HC enthaltenden Lösung mit dem gleichen Volumen gesätt. Natriumhydrogencarbonatlösung, fügt dann 5 ml 4%ige wäßrige Kaliumjodidlösung und 10 Tr. 1%ige Stärkelösung als Indicator zu und läßt aus einer Mikrobürette von 5 ml Inhalt unter ständigem Umschütteln tropfenweise eine 0,1%ige wäßrige Lösung von N-Bromsuccinimid bis zum Auftreten einer beständigen Blaufärbung zulaufen. Die N-Bromsuccinimid-

lösung ist vorher nach analogem Verfahren gegen eine 0,1%ige wäßrige HC-Lösung eingestellt worden. — 1. Man löst 10 g Fett bzw. 10 ml Öl mit einem HC-Gehalt von 0,5—2 mg in 150 ml Äther und verfährt weiter wie beschrieben. Die Indicatorfärbung ist, wie auch bei den folgenden Beispielen, violett. — 2. 2 ml eines photographischen Entwicklers (Zusammensetzung: 0,1 g Metol, 1,3 g Natriumsulfit, 0,3 g H, 2,6 g Natriumcarbonat, 0,1 g Kaliumbromid/100 ml) versetzt man unter Ausschluß von direktem Sonnenlicht zur Entfernung des Sulfitions mit 20 ml 10%iger Bariumchloridlösung, schüttelt gut um, filtriert nach 10 min langem Stehen und verfährt mit dem Filtrat wie beschrieben. Metol stört die Bestimmung nicht. — 3. Man wendet das gleiche Verfahren an. Die Fehlergrenze der Methode liegt bei $\pm 2\%$.

[1] J. Amer. pharmac. Assoc., sci. Edit. **49**, 360—362 (1960). Fac. Veterinary Med., Cairo Univ., Giza, Cairo (Ägypten). K. Söllner

Bestimmung von Chlorogensäure im Tabak. M. K. Michailov[1] berichtet über die Ergebnisse einer kritischen Untersuchung der von A. R. Guseva[2] beschriebenen Methode zur Bestimmung von Chlorogensäure im Tabak. Der Verf. stellt fest, daß durch die Gegenwart von Chlorogensäureisomeren und anderen mit dem Höpfner-Reagens[3] reagierenden Polyphenolen die Ergebnisse beeinträchtigt werden. Der Chlorogensäureextrakt aus Tabaksorten, die Glucoside des in Wasser löslichen Flavonolaglycon enthalten, ist nicht frei von Flavonolen, die die Bestimmung stören.

M. K. Michailov[4] untersucht im Anschluß an die vorstehende Arbeit das von Wilkinson und Mitarb.[5] angewandte Verfahren zur Bestimmung von Chlorogensäure im Tabak. Nach den Beobachtungen des Verf. werden bei der Bestimmung der Gesamtkonzentration von Chlorogen- und Coffeinsäure durch Oxydation mit alkalischer Hypojodidlösung auch andere o-Polyphenolverbindungen erfaßt. Außerdem ist die Fällung von Chlorogensäure mit Bleiacetat unter den von Wilkinson und Mitarb. angegebenen Versuchsbedingungen nicht vollständig. Kleine Rutinmengen ($< 1\%$) verursachen einen veränderlichen, größere einen konstanten Fehler. Durch Gegenwart von Isoquercitrin und Quercetin werden die Ergebnisse nicht beeinflußt.

[1] Dokl. bolgar. Akad. Nauk **12**, 411—414 (1959) [Russisch]. (Mit engl. Zus.fass.). — [2] Dokl. Akad. Nauk SSSR **94**, 1137 (1952). — [3] Höpfner, W.: diese Z. **94**, 300 (1933). — [4] Dokl. bolgar. Akad. Nauk **12**, 525—528 (1959) [Russisch]. (Mit engl. Zus.fass.). — [5] Wilkinson, F. B., M. Phillips u. A. M. Bacot: J. AOAC **37**, 1004 (1954). Damjana Vukanović

3. Analysenmethoden auf dem Gebiete der Pharmazie

Für die Bestimmung von Urotropin (UT) neben anderen häufig verwendeten Wirkstoffen in arzneilich verwendeten Pulvermischungen geben H. Beral, E. Demetrescu, V. Stoicescu, P. Grintescu und I. Calafeteanu[1] neben einer Zusammenstellung der wichtigsten Bestimmungsmethoden für UT folgende *Analysenvorschriften. 1. UT, Natriumbenzoat, Natriumhydrogencarbonat, Papaverinhydrochlorid. — Nachweis.* Bei Zusatz von 2—3 Tr. konz. Schwefelsäure zu 0,1 g der Mischung tritt unter Aufbrausen (CO_2) Geruch nach Formaldehyd (UT) auf und die Mischung färbt sich violett (Papaverin). Nach Anreiben mit 2 ml Äthanol und Anzünden der Mischung zeigt der aromatische Geruch nach Äthylbenzoat die Anwesenheit von Benzoesäure an. — *Bestimmung.* Man extrahiert auf einem Filter 2 g (genau gewogen) der Mischung 4—5mal mit je 4—5 ml wasserfreiem Chloroform (Clf) und titriert 20 ml des mit Clf auf 100 ml aufgefüllten Extraktes mit 0,05 n p-Toluolsulfonsäurelösung (PTS) nach Zugabe von 1 Tr. 1%iger Methylrotlösung bis zum

Auftreten eines rötlichen Farbtones. 1 ml PTS $\simeq$ 0,00701 g UT. Weitere 50,0 ml des Clf-Auszuges dampft man in einem Becherglas auf dem Wasserbad zur Trockne ein, extrahiert den Trockenrückstand mit Wasser, filtriert und wäscht mit Wasser nach. Den auf dem Filter und im Becherglas befindlichen Papaverinrückstand löst man in Clf, gibt 3—4 Tr. 1%ige Dimethylgelblösung in Clf und einen Phenolkristall zu und titriert mit PTS auf Gelbrötlich. 1 ml PTS $\simeq$ 0,01879 g Papaverinhydrochlorid. Den auf dem ersten Filter verbliebenen Rückstand löst man in etwa 100 ml gekochtem und gekühltem Wasser und titriert in einem Schliffkolben mit Methylorange als Indicator mit n Salzsäure auf Gelborange. 1 ml n Salzsäure $\simeq$ 0,0840 g $NaHCO_3$. Nun gibt man Äther in den Kolben und titriert mit n Salzsäure bis zur Rosafärbung weiter. 1 ml n Salzsäure $\simeq$ 0,144 g Natriumbenzoat. — *2. UT, Benzonaphthol, Wismutcarbonat, Papaverinhydrochlorid. — Nachweis.* Durch Zugabe von 2—3 Tr. konz. Schwefelsäure zu 0,1 g der Mischung bis zum Auftreten einer Grünfärbung und schwachem Aufbrausen können UT, Benzonaphthol und CO_2 nachgewiesen werden. 0,05 g der Mischung geben mit je 1 Tr. verd. Salzsäure und 10%iger KJ-Lösung orangegelbes Wismutjodid. Der bei der Extraktion von 0,5 g Mischung mit heißem Tetrachlorkohlenstoff verbleibende Rückstand gibt mit einigen Tropfen konz. Schwefelsäure Violettfärbung (Papaverin). — *Bestimmung.* 2 g der Mischung (genau gewogen) extrahiert man auf einem Filter 4—5mal mit je 5 ml warmem Wasser. Die in einem 50 ml-Meßkolben gesammelten Filtrate versetzt man mit 20 ml Cadmiumrhodanidlösung (6,5 g Cadmiumchlorid und 6,7 g Ammoniumrhodanid, in 100 ml Wasser gelöst), füllt mit Wasser bis zur Marke auf, filtriert und titriert nach Verwerfen der ersten 10 ml Filtrat weitere 25 ml nach Zusatz von 5 ml Ammoniumpufferlösung (13,5 g Ammoniumchlorid, 88 ml konz. Ammoniak, Wasser bis 250 ml) und einigen Kristallen Erio T als Indicator mit 0,05 m ÄDTA-Lösung von Rot nach Blau gegen eine Blindprobe, 1 ml 0,05 m ÄDTA $\simeq$ 0,0071 g UT. Den im Filter getrockneten Extraktionsrückstand behandelt man mit etwa 100 ml CCl_4, füllt das Filtrat auf 100 ml auf, überführt hiervon 50 ml in einen Titrierkolben und titriert nach Zusatz von Dimethylgelb und einem Phenolkristall mit PTS wie vorher beschrieben (Papaverin). Weitere 25 ml des CCl_4-Auszuges versetzt man in einem Kolben nach Abdampfen des Lösungsmittels mit 10 ml 96%igem Äthanol und 0,5 g Kaliumhydroxyd, erhitzt 5—10 min lang unter Rückfluß, gibt dann 10 ml 10%ige Salzsäure zu, neutralisiert vorsichtig mit Natriumhydrogencarbonat, gibt hiervon nochmals 1 g zu und titriert mit Stärkelösung als Indicator bis zur 1 min lang bestehenden Blaufärbung mit 0,1 n Jodlösung. 1 ml 0,1 n Jodlösung $\simeq$ 0,01241 g Benzonaphthol. Den noch auf dem Filter verbliebenen Rückstand löst man unter schwachem Erwärmen in etwas konz. Salpetersäure, filtriert über Glaswolle in einen 50 ml-Meßkolben, wiederholt dies bis zur Lösung des gesamten Rückstandes und füllt mit 25%iger Salpetersäure bis zur Marke auf. 10 ml dieser Lösung versetzt man nach Zugabe von 2—3 Tr. Brenzcatechinviolett als Indicator mit Ammoniak bis zur Blaufärbung. Dann titriert man mit 0,05 m ÄDTA-Lösung auf Violett, fügt 100 ml Wasser und 2—3 Tr. Indicator zu und titriert weiter bis Gelb. 1 ml 0,05 m ÄDTA-Lösung $\simeq$ 0,0233 g Wismutoxyd bzw. 0,026 g Wismutcarbonat. — *3. UT, Pyramidon, Natriumbenzoat, Coffein. — Nachweis.* 0,1 g der Mischung, in 3—4 ml Wasser gelöst, geben auf Zusatz von 1 Tr. Eisenchloridlösung einen ziegelroten Niederschlag (Benzoesäure). Nach Versetzen mit verd. Salpetersäure tritt Lösung unter Bildung einer Violettfärbung ein (Pyramidon). Nachweis von UT und Benzoat siehe 1. Beim Eindampfen von 0,2 g der Mischung mit 1 ml Wasserstoffperoxyd und 3—4 Tr. konz. Salzsäure in einer Porzellanschale auf dem Wasserbad bis zur Trockne und Zusatz von 1—2 Tr. 10%igem Ammoniak zu dem gelbroten Rückstand löst sich dieser unter Purpurfärbung (Coffein). — *Bestimmung.* Man versetzt in einem Becherglas

1 g der Mischung (genau gewogen) mit 5—6 ml Wasser und einigen Tropfen Salpetersäure, gibt nach dem Auflösen unter Rühren weiter Salpetersäure bis zur Ausfällung der Benzoesäure zu, filtriert in einen 25 ml-Meßkolben, wäscht den Rückstand 2mal mit je 2 ml Salpetersäure, neutralisiert das Filtrat mit 10%iger Natronlauge gegen Lackmus und füllt bis zur Marke auf (Lösung A). Den Filterrückstand wäscht man 3—4mal mit je 2—3 ml gesätt. wäßr. Benzoesäurelösung, trocknet und löst ihn in 20 ml neutralem Äthanol und titriert mit 0,1 n Natronlauge. 1 ml 0,1 n NaOH $\simeq$ 0,0122 g Benzoesäure bzw. 0,0144 g Natriumbenzoat. 10 ml Lösung A versetzt man mit 15 ml 0,1 n Silbernitratlösung, filtriert nach 1 min und titriert nach Verwerfen der ersten 5 ml Filtrat 10 ml nach Ansäuern mit 10%iger Salpetersäure und Zusatz von Ammoniumeisenalaun als Indicator mit 0,1 n Ammoniumrhodanidlösung von Violett nach Rot. 1 ml 0,1 n $AgNO_3$-Lösung $\simeq$ 0,00934 g UT. Weitere 5 ml Lösung A versetzt man in einer Porzellanschale mit 3 ml 10%iger Schwefelsäure und 10 ml Wasser, erhitzt auf dem Wasserbad unter Ergänzen des Wassers bis zum Verschwinden des Formaldehydgeruches, engt dann auf 10 ml ein, überführt die Lösung quantitativ in einen 25 ml-Meßkolben, neutralisiert sie mit 10%iger Natronlauge gegen Lackmus, fügt 5 ml Cadmiumrhodanidlösung (siehe oben) zu, füllt bis zur Marke auf und schüttelt um (Lösung B). Nach 30 min filtriert man, verwirft die ersten 2 ml Filtrat, versetzt weitere 10 ml mit 5 ml Ammoniumpufferlösung (siehe oben) und titriert wie bei 2. unter UT. 1 ml 0,05 m ÄDTA-Lösung $\simeq$ 0,01157 g Pyramidon. Weitere 10 ml der Lösung B säuert man in einem 25 ml-Meßkolben mit 3 ml 10%iger Schwefelsäure an, versetzt mit 10 ml 0,1 n Jodlösung, füllt mit Wasser bis zur Marke auf, schüttelt um, läßt 30 min lang im Dunkeln stehen, filtriert rasch unter Verwerfen der ersten 5 ml Filtrat und titriert 10 ml des Filtrates mit Stärkelösung als Indicator mit 0,1 n Natriumthiosulfatlösung. 1 ml 0,1 n Jodlösung $\simeq$ 0,0053 g Coffein (Wertetabellen im Original).

[1] Pharmaz. Zentralhalle Deutschland **99**, 180—186 (1960). Inst. Arzneimittelforsch. Medikamentenkontrolle Bukarest (Rumänien). K. Söllner

Ein maßanalytisches Verfahren zur Bestimmung von Cryogenin (Phenylsemicarbazid) gründet I. Grecu[1] darauf, daß Cryogenin Silberion schon bei Raumtemperatur quantitativ zu metallischem Silber reduziert. Der Überschuß an Silbersalz wird zurücktitriert. — *Ausführung.* Man löst 0,08—0,16 g Cryogenin in 20 bis 30 ml Wasser, gibt überschüssige 0,1 n $AgNO_3$-Lösung zu, schüttelt, läßt 30 min stehen, füllt auf 100 ml auf und filtriert. 25—50 ml des Filtrates werden mit Wasser auf etwa 200 ml verdünnt und nach Zusatz von 1—2 ml konz. Salpetersäure und 2 ml 30%iger Eisenalaunlösung mit 0,1 n NH_4SCN-Lösung titriert. 1 ml 0,1 n $AgNO_3$-Lösung entspricht 0,007558 g Cyrogenin. Die Resultate sind ausreichend genau.

[1] Farmacia (Bucureşti) 8, 55—58 (1960) [Rumänisch]. (Mit engl., franz. u. dtsch. Zus.fass.) A. Kurtenacker

Für die Bestimmung von Barbitursäure (BS)-Derivaten durch Titration mit Benzyltrimethylammoniumhydroxyd (BTA) in wasserfreien Medien schlagen M. Rink und G. Schuster[1] folgende *Arbeitsweise* vor: Man löst 150 bis 200 mg des zu analysierenden BS-Derivates in 7—10 ml des bei den einzelnen Substanzen angegebenen wasserfreien Lösungsmittels, gibt 2—3 Tr. Indicatorlösung (siehe unten) zu und titriert mit 0,1 n BTA-Lösung. Diese stellt man her durch Mischen von 45 ml käuflicher etwa 35%iger methanolischer BTA-Lösung mit 200 ml wasserfreiem, 48 Std über KOH getrocknetem und dann dest. Pyridin, Zusatz von 200 ml absol. Äthanol und Auffüllen mit Pyridin zu 1000 ml. Zur

Einstellung löst man 200 mg Benzoesäure p.a. (genau gewogen) in 7—10 ml wasserfreiem Äthanol, gibt 1—2 Tr. einer 0,1%igen Lösung von Thymolblau in absol. Äthanol (TB) zu und titriert von Hellblau auf Hellgelb. 1 ml 0,1 n BTA-Lösung entspricht 12,21 mg Benzoesäure. Als weitere *Indicatoren* verwendet man: Mischindicator (M-I) I. 0,1 g β-Naphtholviolett, 0,1 g Thymolblau und 0,1 g Phenolphthalein in 100 ml absol. Äthanol; II. 0,1 g Thymolblau, 0,1 g Chromazurol S und 0,1 g Phenolphthalein in 100 ml absol. Äthanol; III. 0,05 g β-Naphtholviolett und 0,1 g Phenolphthalein in 100 ml absol. Äthanol. Die folgenden Angaben beziehen sich auf Lösungsmittel, Indicator und Farbumschlag; die Zahl in () hinter dem BS-Derivat gibt die Anzahl Milligramm an, die durch 1 ml 0,1 n BTA-Lösung neutralisiert werden: A. 48 Std über P_2O_5 getrocknetes, dann dest. Formamid, M-I III, Farblos-Rotviolett: *BS* (12,81); *Hydantoin* (10,08). — B. Äthanol, M-I I, Gelb-Stahlblau. *Diäthyl-BS* (18,42); Äthanol, TB, Gelb-Stahlblau. *Phenyl-äthyl-BS* (23,22); *Butyl-äthyl-BS* (21,23). — C. Äthanol, M-I II, Gelb-Stahlblau. *Dipropyl-BS* (21,23); *1'Methylpropyl-äthyl-BS* (21,23); *Isoamyl-äthyl-BS* (22,63); *Isopropyl-β-bromallyl-BS* (28,92); *1'-Methylbutyl-β-bromallyl-BS* (31,72); *Diäthylthio-BS* (20,03). — D. Äthanol, M-I III, Farblos-Hellrotviolett. *Allyl-isobutyl-BS* (22,43); *Allyl-isopropyl-BS* (21,02); *Allyl-1'-methylbutyl-BS* (23,83); *Δ^{21}-Cyclopentenyl-allyl-BS* (23,43); *Furfuryl-isopropyl-BS* (25,03); Farbumschlag Farblos-Hellrotbraun. *1'-Methylpropyl-β-bromallyl-BS* (30,32); Farbumschlag Hellgelb-Hellrotviolett. *Äthyl-1'-methylbutyl-thio-BS* (24,24). — E. Pyridin, M-I II, Gelb-Stahlblau. *Phenyl-methyl-BS* (21,82); *1-Methyl-5-(Δ^{11}-cyclohexenyl)-5-methyl-BS* (23,63); Indicator TB, Gelb-Stahlblau. *Diallyl-BS* (20,82); *1-Methyl-5-phenyl-5-äthyl-BS* (24,63); M-I III, Farblos-Rotviolett. *$\Delta^{1'}$-Cycloheptyl-äthyl-BS* (25,03); *$\Delta^{1'}$-Cyclohexenyl-äthyl-BS* (23,63); Farbumschlag Farblos-Hellviolett. *Piperidinoäthyl-BS* (23,93); *Diphenylhydantoin* (25,23).

[1] Dtsch. Apotheker-Ztg. **100**, 842—845 (1960). Pharmaz. Inst., Univ. Bonn.
K. Söllner

Für die colorimetrische Bestimmung von Anthracenderivaten in Sennesblättern empfiehlt L. Nihoul-Ghenne[1] auf Grund umfangreicher Versuche folgende *Arbeitsweise*. 100 mg fein gepulverte Sennesblätter werden mit 20 ml Wasser 10 min unter Umschütteln im kochenden Wasserbad extrahiert. Nach Abkühlung ergänzt man mit Wasser auf das ursprüngliche Gewicht. Dann wird zentrifugiert. 10 ml der Lösung werden mit 10 ml Wasser verdünnt und mit einigen Tropfen 1%iger Salzsäure auf p_H 3 gebracht. Mit 20 ml 20 n Schwefelsäure wird 15 min im kochenden Wasserbad hydrolysiert. Das abgekühlte Hydrolysat wird mit Äther erschöpfend ausgeschüttelt (4—5 mal mit 40—50 ml). Die vereinigten Ätherauszüge werden mit 1%iger Salzsäure zur Pigmententfernung ausgewaschen (1—2 mal mit 25—50 ml) und dann noch mit 25—50 ml Wasser. Darauf wird die Ätherlösung nacheinander mit 50, 25 und 20 ml 1 n Kalilauge extrahiert und zu 100 ml aufgefüllt. Gegen Wasser wird bei 510 nm die Extinktion gemessen. Von der alkalischen Lösung gibt man 10 ml in ein 20 ml-Reagensglas und erhitzt unter Schütteln 4 min im kochenden Wasserbad. Nach Abkühlung wird die 2. Extinktion abgelesen. Man erhält in Mikrogramm den Gesamtanthrachinongehalt je Milliliter der alkalischen Lösung durch Multiplikation der 1. Ablesung mit 58. Die 2. Ablesung multipliziert mit 58 ergibt den Gesamtanthracengehalt in Mikrogramm je Milliliter alkalischer Lösung. Zieht man von dem zuletzt ermittelten Wert den ersten ab, so erhält man den Gesamtanthranolgehalt je Milliliter alkalischer Lösung. Die Methode gilt für *Cassia acutifolia und angustifolia*. Cassia auriculata enthält nicht die wirksamen Substanzen und kann daher zu Fälschungen dienen. Über ihren Nachweis wird später berichtet werden.

[1] J. Pharmac. Belgique, N. S. **15**, 49—59 (1960). Lab. Pharmacognosie et Pharmacie pratique, Univ. Liége (Belgien). B. Rossmann

Für die Bestimmung von Natrium laurylsulfuricum (NLS) in Salben gibt P. Schaller[1] nach der von ihm in früheren Arbeiten veröffentlichten *p-Toluidin-Methode* folgende *Arbeitsanweisungen. Wasserlösliche Salben*, wie *Carbowax-* oder *Methylcellulose-Salben*. Man löst 25,00 g der Salbe in 100 ml dest. Wasser auf und bestimmt den NLS-Gehalt nach der p-Toluidin-Methode. — *Vaseline-Salben*. Man erwärmt 25,00 g der Salbe mit 50 ml dest. Wasser 15 min lang auf dem siedenden Wasserbad, mischt gut durch, läßt erkalten und trennt die Wasserphase weitmöglichst ab. Den Vaseline-Rückstand extrahiert man auf die gleiche Weise noch 2mal mit je 25 ml Wasser. Nach weiterem 2maligem Nachwaschen des Vaseline-Rückstandes mit je 10 ml kaltem Wasser ermittelt man in den vereinigten wäßr. Auszügen den NLS-Gehalt wie vorher. Enthalten die Salben neben Vaseline noch Wollwachs, Cetylalkohol, Oleum Arachidis hydrogenatum oder andere emulgierende Substanzen, so arbeitet man nach folgendem Verfahren: Man löst die etwa 0,2 g NLS enthaltende Salbenmenge in 100 ml Äther-Dioxan-Mischung (1 + 1), schüttelt in einem Scheidetrichter die Lösung mit 25 ml Wasser gut durch, trennt die wäßr. Phase ab, wiederholt die Extraktion mit weiteren 25 ml Wasser und bestimmt in den vereinigten wäßr. Auszügen NLS nach dem gleichen Verfahren. Penicillin stört die Bestimmung nicht, dagegen kann die p-Toluidinmethode in Anwesenheit anderer Alkylsulfate sowie aliphatischer oder aromatischer Amine, wie Procainhydrochlorid, Äthacridin oder Sulfanilid-Natrium nicht angewendet werden.

[1] Pharmac. Acta Helvetiae **34**, 229—240 (1959). Pharmaz. Inst., Eidg. Techn. Hochschule, Zürich (Schweiz). K. Söllner

Zur Bestimmung von Apiol (1-Allyl-2,5-dimethoxy-3,4-methylendihydroxybenzol), Heliotropin und Safrol schlagen E. Bovalini und A. Casini[1] die Reaktion von A. Labal[2] und die Reaktion mit Chromotropsäure vor. — *Ausführung. Reaktion mit Gallussäure*[2]. Etwa anwesender Alkohol muß vorher mit einem trockenen kalten Luftstrom (in einem 18×180 mm-Reagensglas) entfernt werden. Dem Rückstand fügt man 3 Tr. Gallussäurelösung (5 g/100 ml Alkohol) und 20 ml konz. Schwefelsäure zu, erwärmt im kochenden Wasserbad 20 min unter gelegentlichem Umrühren und photometriert nach dem Erkalten in einer 1 cm-Küvette bei 655 nm gegen eine genauso behandelte Blindprobe. — *Reaktion mit Chromotropsäure*. Etwa 1 ml der Probe versetzt man im 50 ml-Meßkolben mit 1 ml frisch bereiteter Chromotropsäurelösung (10 g des Na-Salzes in 100 ml Wasser) und 5 ml konz. Schwefelsäure. Nach starkem Umschütteln erwärmt man 30 min im kochenden Wasserbad, kühlt rasch ab und ergänzt mit Wasser zur Marke. Die violettgefärbte Lösung photometriert man bei 570 nm in einer 1 cm-Küvette gegen eine Blindprobe. Zur Auswertung benutzt man entsprechende Eichkurven. Die Verbindungen lassen sich mit einer Genauigkeit von 1—2% und einer Streuung von 0,3—0,5% mit Gallussäure und mit 0,5—1% Genauigkeit bzw. 0,2—0,3% Streuung mit Chromotropsäure ermitteln.

[1] Ann. Chimica **49**, 1059—1066 (1959). Univ. Siena (Italien). — [2] Bull. Soc. chim. France **5**, 745 (1909); vgl. diese Z. **51**, 66 (1912). H. Freytag

Zur Phenacetinbestimmung benutzen Y. Thilmans und R. Smeyers[1] die Methode von A. C. Bratton und E. K. Marshall[2], verkürzen aber die Zeitdauer bis zur maximalen Färbung durch Zusatz von Kaliumchlorid. — *Arbeitsweise*. Etwa 300 mg der Probe werden genau gewogen und im 300 ml-Kolben mit 35 ml konz. Salzsäure und 115 ml Wasser versetzt. Nach Zusatz von Siedeperlen wird 90 min am Rückflußkühler gekocht. Nach Abkühlung wird der Kühler durchgespült und der Kolbeninhalt auf 1 Liter aufgefüllt. 5 ml davon werden auf genau 100 ml verdünnt.

Genauso stellt man eine Eichlösung aus reinem Phenacetin her. In 50 ml-Meßkolben bringt man 1,5 g Kaliumchlorid, 0—4 ml der Eichlösung (15 μg/ml) oder eine entsprechende Menge der Probenlösung und ergänzt zu je 4 ml mit 0,02 n Salzsäure. Zu jeder Lösung wird 1 ml 0,5%ige Natriumnitritlösung zugesetzt. Nach 3 min gibt man 1 ml 2,5%ige Ammoniumsulfamatlösung zu und schüttelt 3 min. Darauf versetzt man mit 1 ml wäßriger 0,5%iger N-(1-Naphthyl)-äthylendiaminhydrochloridlösung und erhitzt 1 Std im Wasserbad bei 75° C. Noch heiß wird mit 0,02 n Salzsäure zur Marke aufgefüllt. Nach Abkühlen auf Zimmertemperatur wird erneut aufgefüllt, umgeschüttelt und bei 580 nm die Färbung gemessen. Acetylsalicylsäure, Amidofebrin, Amidon, Coffein, Codein, Ephedrin, Papaverin, Phenindiamin, Phenylephrin und Chinin stören nicht. Ascorbinsäure, Aneurin und Phenazon geben nur eine schwache Färbung, die vernachlässigt werden kann.

[1] J. Pharmac. Belgique, N. S. **15**, 131—138 (1960). Lab. Sanders, Brüssel (Belgien). — [2] J. biol. Chemistry **128**, 537 (1939). B. Rossmann

Die Bestimmung von Acetylsalicylsäure (A), Acetphenetidin (P) und Coffein (C) nebeneinander mittels chromatographischer Trennung beschreibt G. Smith[1]. — *Arbeitsweise.* Man mischt 2,0 g Celite 545 mit 2,0 ml 10%iger (v/v) Schwefelsäure, überführt die Verreibung in eine mit Glaswatte verschlossene Chromatographierröhre, stellt auf analoge Weise eine Anreibung aus 2,0 g Celite 545 mit 2,0 ml 1 m $NaHCO_3$-Lösung her, schichtet diese auf das Säure-Celit und wäscht die kombinierte Säule mit Äther, der vorher mehrmals mit Wasser ausgeschüttelt worden ist. Nun wägt man eine feingepulverte, etwa 100 mg A enthaltende Probe des Analysenmateriales in einen 100 ml-Meßkolben, schüttelt das Pulver mit 60 ml Chloroform (Clf) an, fügt 0,2 ml Eisessig zu und füllt mit Clf bis zur Marke auf. Die UV-Absorption des zum Lösen verwendeten Clf darf nicht mehr als 0,050 betragen. Nun entnimmt man der Lösung 5 ml, verdünnt diese mit 20 ml Äther, gibt die Mischung auf die Spitze der Absorptionssäule und fängt das Eluat in einem 100 ml-Becherglas auf. Man wäscht dann die Kolonne 5 mal mit je 5 ml Äther, indem man erst jede Portion völlig in das Adsorbens eindringen läßt, wäscht den Auslauf der Röhre mit etwas Clf ab und verdampft das gesamte Eluat auf dem Wasserbad zur Trockne. Den aus P bestehenden Rückstand löst man in 5 ml Clf und verdünnt die Lösung mit Isooctan auf 50 ml. Unmittelbar danach wäscht man die kombinierte Säule mit 48 ml Clf in einen 50 ml-Meßkolben und füllt mit Clf zur Marke auf. Diese Lösung enthält das gesamte C. Zuletzt bringt man auf die Säule eine Lösung von 0,5 ml Eisessig in 5 ml Clf und eluiert nach deren Eindringen in das Adsorbens mit 90—92 ml 1%iger Essigsäurelösung in Clf. Nach Abspülen des Auslaufes füllt man auf 100 ml auf. Die Lösung enthält unverändertes A neben Salicylsäure. Man ermittelt von ihr die UV-Absorption bei 280 nm und 310 nm gegen 1%ige Essigsäure-Clf-Lösung, die der P-Lösung bei 286 nm gegen Isooctan-Clf (9+1) und die der C-Lösung bei 276 nm gegen reines Clf. Zur Bestimmung der Analysenwerte vergleicht man jeweils mit den entsprechenden Standardlösungen bzw. den mittels dieser aufgestellten Eichkurven.

[1] J. Assoc. off. agric. Chemists **43**, 241—243 (1960). Food a. Drug Admin., New York 14, N.Y. (USA). K. Söllner

Über optische Daten der Sulfonamide 3-Sulfo-6-methoxypyridazin (I), 3-Sulfo-6-chlorpyridazin (II), 3-Sulfo-2-phenylpyrazol (III) und 2,4-Dimethoxy-6-sulfo-1,3-diazin (IV) sowie über deren papierchromatisches (p-chr) und ionophoretisches (i-p) Verhalten berichten G. Bellomonte, A. Calò und C. Cardini[1]. Die Arbeit ist mit den Diagrammen der UV-Absorptionskurven der Substanzen in

Form ihrer 0,05%igen Lösungen in 95%igem Äthanol, in 0,1 n Natronlauge und in 2 n Salzsäure ausgestattet, deren charakteristische Zahlenwerte in folgender Tabelle zusammengestellt sind [Reihenfolge: λ max. in nm, E (1%, 1 cm, λ) min in nm]:

	In Äthanol			In 0,1 n Natronlauge			In 2 n Salzsäure		
I	269	728	244	254	708	—	—	—	—
II	270,5	690	230	258	802	—	255	404	243
III	265	638	226	248,5	674	—	228	469,5	—
IV	272,5	708	233	267,5	855	225	267	670	244,5

Ebenso enthält das Original die IR-Absorptionskurven der 4 genannten Stoffe. Für die Durchführung der aufsteigenden p-chr Entwicklung während 1,5 Std auf 12×12 cm großen Bogen Whatman-Papier Nr. 1 mit dem System n-Butanol-Ammoniak-Wasser (4:1:5) trägt man 0,2%ige Lösungen der Sulfonamide in 10%igem alkoholischem Ammoniak auf. Nach Sichtbarmachung der Substanzflecken durch Besprühen mit 0,1%iger alkoholischer Lösung von p-Dimethylaminobenzaldehyd und Behandlung der getrockneten P-chr. mit Salzsäuredämpfen zeigen I und II $R_f = 0{,}30$, III $R_f = 0{,}50$ und IV $R_f = 0{,}37$ (alle $\pm 0{,}01$). Unterwirft man die in 0,012 n Natronlauge gelösten Substanzen der i-p Entwicklung auf Whatman-Papier Nr. 1 mit 500 V und 4 mA innerhalb von 4,3 Std, so zeigen sich folgende Wanderungsstrecken in Richtung der Anode: I und II je 9,5 cm, III 10,5 cm und IV 12,3 cm.

[1] Pharmac. Acta Helvetiae **35**, 141—147 (1960). Ist. Superiore di Sanità, Rom (Italien). K. Söllner

Für die polarographische Bestimmung von Rutin in Pflanzenextrakten schlägt J. Davídek[1] folgende *Arbeitsweise* vor. Man extrahiert je nach vermutetem Rutingehalt 2—20 g des getrockneten Analysenmaterials 6 Std lang im Soxhlet mit reinstem Methanol, engt den Auszug ein, verdünnt das Konzentrat mit Wasser, filtriert und ergänzt das Filtrat mit Wasser auf 100 ml. Stark chlorophyllhaltige Extrakte (z. B. aus *Buchweizen*) schüttelt man vorher mit Chloroform aus. 2 g etwa 1 Std lang in Wasser gequollenes Polyamidpulver (Silonspäne DIN 0,1—0,3 der Nordböhmischen chemischen Werke) füllt man blasenfrei in eine Chromatographierröhre ein, gibt einen aliquoten Teil des Pflanzenauszuges auf die Spitze der Säule und spült mit Wasser nach, indem man den Verlauf der Spülung im UV-Licht verfolgt. Dann eluiert man mit 30%igem Methanol die braun fluorescierende Fraktion in einen Meßkolben. Je nach vorausgesetztem Rutingehalt pipettiert man vom Eluat 0,2—1 ml in das polarographische Gefäß, ergänzt gegebenenfalls mit Methanol auf 1 ml, fügt dann 5 ml 0,2 n Schwefelsäure und 2 ml 3 m Kaliumnitritlösung zu und läßt 6 min lang Stickstoff durch das Gemisch perlen. Anschließend versetzt man das Gemisch mit 2 ml 2,5 m Natriumacetatlösung, leitet nochmals 4 min lang Stickstoff durch die Flüssigkeit und registriert die polarographische Kurve. Auf gleiche Weise ermittelt man die polarographische Kurve unter Verwendung von standardisierten Rutinlösungen. Man wertet die positive Kurve von einem Halbstufenpotential von $-1{,}54$ V (SKE), welche einer vierelektronigen Reduktion der Nitrosogruppen entspricht, in 0,5 m Natriumacetatlösung aus. Die so erhaltenen Werte entsprechen innerhalb der Fehlergrenze den colorimetrisch ermittelten. (Tabelle für die Rutinbestimmung in *Holunderblüten* und *Buchweizen* sowie Polarogramme im Original.)

[1] Z. Lebensmittel-Unters. u. -Forsch. **112**, 272—275 (1960). Zentralforschungsinst. f. Lebensmittelindustrie, Prag (ČSR). K. Söllner

Eine photometrische Methode zur direkten Bestimmung von freiem Quercetin in Rutin teilen S. Knütter und R. Pohloudek-Fabini[1] mit. Sie geht aus von der Feststellung von D. G. Constantinescu und R. Oteleanu[2], daß der Rutin-$SbCl_3$-Komplex in methanolischer Lösung bei 465 nm im Gegensatz zum Quercetin-$SbCl_3$-Komplex nicht absorbiert. Auf diese Weise kann bereits die Anwesenheit von 1% Quercetin erkannt werden. — *Arbeitsvorschrift.* 50 mg krist. Rutin oder die entsprechende Menge in Tablettenform oder in Ampullenlösung wird in Methanol zu 100 ml gelöst. Bei Auftreten von Trübungen muß filtriert werden. 2,0 ml dieser Lösung werden mit 2,0 ml frisch bereiteter methanolischer $SbCl_3$-Lösung (500 mg zu 100 ml) und 6,0 ml Methanol in einem Schüttelzylinder gut gemischt. Nach 5—10 min mißt man die Extinktion E in einer 2 cm-Küvette im Pulfrich-Photometer mit dem Filter S 47, bei Mengen unter 2% Quercetin mit dem Filter S 42, gegen Methanol. Der Anteil an Quercetin in dem Präparat in Prozent errechnet sich dann zu: $(E - 0{,}04)/0{,}055$, bei Verwendung des Filters S 42 zu $(E - 0{,}25)/0{,}135$.

[1] Vitamine u. Hormone 8, 431—438 (1960). Pharmazeut.-chem. Inst., Univ. Greifswald. — [2] Farmacia (Rumän.) 4, 244 (1956). L. Acker

Zur Bestimmung des Hesperidin (Hp)-Gehaltes von Rohpräparaten haben A. Kwietny und G. Zimmermann[1] ein gravimetrisches (A) und ein colorimetrisches (B) Verfahren ausgearbeitet. — *Arbeitsweise.* A. Man löst Roh-Hp in einer Mischung von 5 ml 4 n Natronlauge und 95 ml reinem Methanol, hält die Lösung während 1 Std unter Vakuum im Eisbad, gibt dann 1 n Salzsäure zu, bis die Farbe der Lösung von Orangegelb in Blaßgelblich umgeschlagen ist und versetzt anschließend wieder mit 1 n Natronlauge, bis der ursprüngliche Farbton wieder erscheint. Dann versetzt man die Lösung mit Eisessig, bis die Farbe erneut in Blaßgelb umgeschlagen ist, wonach der p_H-Wert etwa 4,5 beträgt. Man dampft die Lösung im Vakuum zur Trockne ein, nimmt den Trockenrückstand in Wasser auf, wobei der größte Teil ungelöst bleibt, filtriert durch einen Glassintertiegel und wäscht den Filterrückstand zuerst mit dest. Wasser, dann mit 99%igem Isopropanol aus. Nach 2 Std Trocknen bei 105° C bestimmt man das Gewicht des ausgefällten Rein-Hp. — B. Zu 4 ml der Roh-Hp-Lösung gibt man 145 mg Magnesiumband und eine Mischung von 4 ml 95%igem Äthanol und 2 ml Salzsäure. Man kühlt den Ansatz, solange die Wasserstoffentwicklung andauert, in einem Eisbad, läßt dann auf Raumtemperatur anwärmen und wartet noch 1 Std. Dann ermittelt man die Extinktion der Lösung bei 560 nm und vergleicht mit einer durch analoge Behandlung von Lösungen mit bekanntem Hp-Gehalt aufgestellten Eichkurve.

[1] J. Assoc. off. agric. Chemists 43, 235—237 (1960). Div. Food Biotechnology, Techniol, Inst. Technology, Haifa (Israel). K. Söllner

Die photometrische Bestimmung von Diphenylamin in ungereinigtem Phenothiazin gründen V. Pelloni und M. Steresc[1] auf die Umsetzung mit p-Dimethylaminobenzaldehyd in Gegenwart eines Oxydationsmittels. — *Ausführung.* Man löst 0,1 g Probe in 100 ml verd. Methanol (20 ml Methanol + 80 ml Wasser), zentrifugiert und filtriert. Von der Lösung entnimmt man eine 25—100 μg Diphenylamin entsprechende Menge, ergänzt mit verd. Methanol auf 2 ml, fügt 2 ml 10 n Schwefelsäure, 4 ml Reagens (0,125 g p-Dimethylaminobenzaldehyd gelöst in dem abgekühlten Gemisch von 38 ml konz. Schwefelsäure + 37 ml Wasser) und 6 Tr. Wasserstoffperoxyd (5 ml Wasser + 2 Tr. Perhydrol) zu und photometriert nach 20 min bei 570 nm gegen Wasser als Vergleichsflüssigkeit. Zur Aufstellung der Eichkurve dient ein Gemisch von 0,09 g reinem Phenothiazin und 0,01 g Diphenylamin. Die Analysenergebnisse sind auf ± 5% genau.

[1] Rev. Chim. (Bucarest) 11, 346 (1960) [Rumänisch]. H. Kurtenacker

Die photometrische Bestimmung von Novazin (Hydrochlorid des Diäthylaminoäthylesters der Phenothiazin-10-carbonsäure), die M. Sterescu, M. Popa und H. Aftalion[1] vorschlagen, beruht auf der Fällung als Reineckat, Lösen des Niederschlages in Aceton und Messen der Farbintensität der erhaltenen Lösung. — *Ausführung.* Zur Aufstellung der Eichkurve löst man 0,025 g Novazin in 1%iger Salzsäure zu einem Volumen von 50 ml, gibt in 3 Proberöhren 7,5 bzw. 15 und 22,5 ml der Lösung, fügt jeder Flüssigkeit 4 ml 2%ige Ammoniumreineckatlösung zu und läßt 60 min in Eis stehen. Nach dem Absaugen durch einen Filtertiegel löst man jeden Niederschlag in 15 ml Aceton und mißt die Farbe der Lösungen in 1 cm-Küvetten bei 530 nm gegen Wasser als Vergleichsflüssigkeit. — Von Tabletten und Injektionen wägt man eine 0,025 g Novazin entsprechende Menge ein, löst in 1%iger Salzsäure und verfährt weiter wie angegeben. Die Analysenfehler betragen etwa $\pm 3\%$.

[1] Rev. Chim. (Bucarest) **11**, 346—347 (1960) [Rumänisch]. H. Kurtenacker

Die oral wirkenden Diuretica Chlorthiazid (I), Dihydrochlorthiazid (II), Hydroflumethiazid (III) und Acetazolamid (IV) geben nach einem Bericht von H. Groenewegen[1] folgende *Mikroreaktionen, die für ihre Identifizierung geeignet sind.* I. Die ammoniakalische Lösung kristallisiert in dreieckigen Kristallen. Sie gibt bei Zusatz eines Tropfens einer Mischung von 1 ml Kupfersulfatlösung (Ned. Ph.) und 12 ml 10%igem Ammoniak amethystfarbige rhomboedrische, an den Spitzen schief abgeschnittene Prismen, am Rande des Tropfens spitze Kristallkonglomerate. Mit einer Lösung von Zinkacetat in 25%igem Ammoniak entstehen rechteckig abgeschnittene, zu Büscheln vereinigte Nadeln, mit konzentriert ammoniakalischer Silbernitratlösung feine, zu Doppelbündeln vereinigte gebogene Kristallnädelchen. Mit Silbernitrat bildet die 10%ige Lösung von I in Monoäthylamin feine, meist schief abgeschnittene, sternförmig zusammengewachsene Nadeln, die 10%ige Lösung von I in Äthylendiamin sehr feine, gebogene, zu federförmigen Aggregaten vereinigte Nädelchen. Versetzt man etwas I mit 1 Tr. Reagens von Bouchardat, so entstehen orangegefärbte, zu sternförmigen Aggregaten vereinigte Nadeln und Plättchen. Das Reagens von Dragendorff-Amelink gibt unter einem Deckglas lange, dünne, gebogene, federförmig gebüschelte Nädelchen. Die Lösung von II in Ammoniak kristallisiert in unregelmäßigen zusammengesetzten Vierecken. Bouchardat-Reagens ergibt pfeil- oder nadelförmige Plättchen, Reagens von Dragendorff-Amelink unter einem Deckglas meist achtstrahlige, aus Nadeln zusammengesetzte Kristallsterne — ohne Deckglas entstehen aus einzelnen Nadeln zusammengesetzte Gebilde. — III kristalliert aus Ammoniak in Rauten, die teilweise zu Gruppen vereinigt sind; mit Zinkacetat-Ammoniak (siehe oben) entstehen nach längerem Kratzen feine, zu Sternen vereinigte Nadeln und erst allmählich kristallisierende Tröpfchen. In 10%iger Lösung in Äthylendiamin gibt III mit Zinkacetat-Ammoniak linsenförmige Kristalle und charakteristisch geformte Zwillingskristalle. Die Lösung von IV in 10%igem Ammoniak kristallisiert in schief abgeschnittenen Prismen und Rauten. Zinkacetat-Ammoniak bildet unregelmäßige, meist sternförmig angeordnete Kristalle mit Ätzfiguren, Silbernitrat rechteckig abgeschnittene prismatische Nadeln, manchmal sternförmig angeordnet. Zu 10% in Monoäthanolamin gelöst, entstehen bei Zusatz von Silbernitrat Tröpfchen, die zu kleinen rautenförmigen Plättchen kristallisieren. In Äthylendiamin zu 10% gelöst, bildet IV nach Zusatz von Silbernitrat rautenförmige abgerundete Plättchen (Skizzen aller beschriebenen Kristallreaktionen im Original).

[1] Pharmac. Weekbl. **95**, 345—350 (1960) [Holländisch]. Apotheek Ziekenfonds „De Volharding", 'sGravenhage (Niederlande). K. Söllner

Die analytisch verwertbaren Eigenschaften von Benzothiodiazinen, wie Chlorthiazid (I), Dihydrochlorthiazid (II) und Dihydrotrifluormethylthiazid (III), diuretisch wirksame Verbindungen, werden von D. DE PAULIS und G. DIPIETROMARIA[1] untersucht. Die Untersuchungen beziehen sich auf die Möglichkeit der titrimetrischen Bestimmung in wasserfreien Medien, die den Vorteil der raschen Bestimmung funktioneller Gruppen auch in Gegenwart anderer aktiver Substanzen und der Berücksichtigung der unterschiedlichen Löslichkeit der Verbindungen bietet. Der Grund der Aciditätsunterschiede zwischen II und III ist in der 3,4-Doppelbindung >C=N— zu sehen, die beim Hydrieren in die Bindung >C—N— übergeht. Die Funktion eines tertiären Amins von I weicht der eines sekundären stärker basischen, die bei Titration in Dimethylformamid stört und sie unausführbar macht. In Anlehnung an die Arbeit von J. S. FRITZ und R. T. KEEN[2] werden die Titrationen wie folgt ausgeführt. — *Arbeitsweise.* Man löst 300—500 mg I in 30—50 ml Dimethylformamid, das gegen Thymolblau (0,3%ig in Methanol) neutralisiert worden ist, und titriert mit 0,1 n Natriummethylatlösung bis zum Umschlag des Indicators von Gelb nach Blau. 1 ml 0,1 n Natriummethylatlösung $\simeq$ 29,57 mg I ($C_7H_6O_4N_3S_2Cl$). Die Maßlösung stellt man durch Auflösen von 2,3 g metallischem Natrium in etwa 150 ml Methanol her, das man mit Benzol auf 1000 ml verdünnt. Den Titer bestimmt man durch Titration von Benzoesäure. In gleicher Weise, wie vor angegeben, verfährt man zur II- und III-Bestimmung, nur verwendet man als Lösungsmittel nach J. S. FRITZ und R. T. KEEN[3] bereitetes wasserfreies, gegen Azoviolett (gesätt. Lösung in Benzol) neutralisiertes Äthylendiamin und titriert bis zum Umschlag von Rot nach Blau. 1 ml 0,1 n Natriummethylatlösung $\simeq$ 14,885 mg II ($C_7H_8O_4N_3S_2Cl$), bzw. 16,55 mg III ($C_8H_8O_4N_3S_2F_3$). Die so erhaltenen I-, II- und III-Werte sind sehr befriedigend. Die Minima bzw. Maxima sowie die $E_{1\,cm}^{1\,\%}$-Werte wurden von den Verff. ermittelt. Sie betragen in dieser Reihenfolge I 250, 280 nm, 310; II 242, 272 nm, 650; III 242, 274 nm, 560.

Die spektralphotometrischen, chromatographischen und elektrophoretischen Eigenschaften von Hydrochlorthiazid untersucht R. RUGGIERI[4]. Danach zeigt die Verbindung ein Absorptionsmaximum bei 272 nm und ein Minimum 242 nm. Die R_f-Werte in Butanol-Wasser-Essigsäure- sowie in Butanol-Wasser-Ammoniakmischungen, sowie die elektrophoretische Beweglichkeit sind angegeben.

[1] Boll. chim. farmac. **99**, 15—19 (1960). Schiapparelli S.p.A., Turin (Italien). — [2] Analyt. Chemistry **24**, 308 (1952); vgl. diese Z. **137**, 298 (1952/53). — [3] Analyt. Chemistry **25**, 179 (1953); vgl. diese Z. **142**, 56 (1954). — [4] Boll. chim. farmac. **99**, 20—23 (1960). Inst. chim. farmac. militare Firence (Italien). H. FREYTAG

Eine Methode zur Bestimmung von Restmengen 9α-Fluoroprednisolon und 9α-Fluorohydrocortison in Triamcinolon-Proben geben C. J. SIH, S. C. PAN und R. E. BENNETT[1] an. Sie beruht darauf, daß 9α-Fluoroprednisolon einen blauen (λ_{max} 625 nm) und 9α-Fluorohydrocortison einen purpurroten (λ_{max} 548 nm) Farbstoff mit Schwefelsäure, Fructose und Cystein geben. Der Nachweis dieser Verbindungen, die Ausgangsprodukte bei der chemischen und mikrobiologischen Darstellung von 9α-Fluoro-16α-hydroxyprednisolon (Triamcinolon) sind, ist für die Reinheitsprüfung von Triamcinolon wichtig. — *Ausführung.* In Reagensgläser, die 10—100 μg 9α-Fluoroprednisolon bzw. 9α-Fluorohydrocortison in 0,1 ml Methanol gelöst enthalten, gibt man der Reihe nach 0,4 ml Wasser, 0,5 ml 0,01%ige wäßr. Fructoselösung und 4,5 ml Schwefelsäure (6 Teile konz. Schwefelsäure + 1 Teil Wasser). Während der Zugabe befinden sich die Gläser in einem Eiswasserbad. 5 min später schüttelt man zum Durchmischen im Eisbad und beläßt weitere 5 min darin. In einem Wasserbad erwärmt man für 10 min auf Raumtemperatur und stellt für genau 5 min in ein Wasserbad von 60° C. Ein Blind-

ansatz ohne Steroid läuft mit. Nach sofortigem Abkühlen unter Leitungswasser setzt man 0,1 ml einer 3,0%igen L-Cysteinhydrochloridlösung in Wasser zu, läßt 15 Std (über Nacht) stehen, verdünnt mit 1,2 ml Wasser und mißt die entsprechenden Extinktionen gegen den Blindansatz oder einen solchen mit Triamcinolon. Bei Untersuchung käuflicher Triamcinolonproben geht man folgendermaßen vor: Man benutzt 1 mg Probe/Reagensglas und führt die Reaktion wie oben durch. Man mißt die Extinktion (548 und 625 nm) gegen einen Blindansatz mit 1 mg reinem Triamcinolon. Man stellt eine Eichkurve mit 10—100 μg 9α-Fluorohydrocortison + 1 mg Triamcinolon/Glas auf, indem man die Extinktion bei 548 nm mißt. Man stellt 2 Eichkurven mit 10—100 μg 9α-Fluoroprednisolon + 1 mg Triamcinolon/Glas auf, indem man einmal die Extinktion bei 548 nm und das andere Mal die bei 625 nm benutzt. Die Menge an 9α-Fluoroprednisolon berechnet man mit der Eichkurve bei 625 nm. Aus der Eichkurve bei 548 nm für 9α-Fluoroprednisolon entnimmt man die Extinktion, die dem errechneten Gehalt an 9α-Fluoroprednisolon entspricht und zieht sie von der Gesamtextinktion bei 548 nm ab. Mit dieser Differenz und aus der Eichkurve bei 548 nm für 9α-Fluorohydrocortison errechnet man den Gehalt an diesem Steroid. Die beiden Begleitsteroide lassen sich mit einer Genauigkeit von $\pm$ 3,0% bestimmen.

[1] Analyt. Chemistry **32**, 669—671 (1960). Squibb Inst. Med. Res., New Brunswick, N. J. (USA). E. Müller, Würzburg

Eine automatische Vorrichtung zur fortlaufenden Bestimmung von Penicillin bei der Fermentation mit Hydroxylamin teilen A. O. Niedermayer, F. M. Russo-Alesi, C. A. Lendzian und I. M. Kelly[1] mit. Verff. haben die von G. E. Boxer und P. M. Everett[2] angegebene Reaktion zur Penicillinbestimmung mit Hydroxylamin + Fe^{3+} zu einer automatischen Methode mit dem „Technicon Auto-Analyzer" ausgebaut. Der Vorgang ist genau geschildert und der apparative Aufbau mit dem Laufweg der einzelnen Reagentien ist in einer schematischen Zeichnung abgebildet.

[1] Analyt. Chemistry **32**, 664—666 (1960). Squibb Inst. Med. Res., New Brunswick, N. J. (USA). — [2] Analyt. Chemistry **21**, 670 (1949); vgl. diese Z. **131**, 228 (1950). E. Müller, Würzburg

Zur Bestimmung von Chloramphenicol schlagen M. Andrey und A. Mirimanoff[1] folgende auf der Titration des Chlorgehaltes beruhende Methoden vor. *Kapseln.* Der Inhalt von 5 Kapseln wird gemischt und gewogen. In ein 10 ml-Zentrifugenglas gibt man genau 1,00 g des Pulvers und zieht dies mit 4 ml absol. Äthanol 1 min aus. Dann zentrifugiert man 3 min bei 3000 U/min und wiederholt die Extraktion noch 4mal. Die vereinigten Extrakte werden in einen 20 ml-Meßkolben durch Watte filtriert und durch Nachwaschen mit absol. Alkohol zur Marke aufgefüllt. Nach Feststellung der Drehung bei 20° C im 100 mm-Rohr (+0,87° bis −1,12°) werden 10 ml zur Trockne verdampft, $^1/_2$ Std bei 105° C getrocknet und nach dem Erkalten gewogen. Der Rückstand soll einen Schmelzpunkt zwischen 147° und 150° C haben; auf Identität soll geprüft werden. Genau 0,1 g des Rückstandes werden mit 1 g getrocknetem Natriumcarbonat im Platintiegel nach Zusatz von 0,5 g gepulvertem Natriumhydroxyd 5 min mit kleiner Flamme erwärmt. Dann erhitzt man den mit einem Uhrglas bedeckten Tiegel 5 min stärker und nimmt nach Erkalten den Rückstand mit 10 ml heißem Wasser auf. Tiegel und Uhrglas werden 3mal mit heißem Wasser nachgewaschen. Nach vorsichtigem Ansäuern mit konz. Salpetersäure wird in einen 200 ml-Erlenmeyer-Schliffkolben durch Watte filtriert. Darauf setzt man genau 10 ml 0,1 n Silbernitratlösung, 5 ml Nitrobenzol und 5 ml Eisenammoniumalaunlösung zu. Nach Umschütteln wird mit 0,1 n Ammoniumrhodanidlösung zurücktitriert. Ein Blindversuch wird in gleicher

Weise angesetzt. 1 ml 0,1 n $AgNO_3$-Lösung entspricht 0,01615 g Chloramphenicol ($C_{11}H_{12}O_5N_2Cl_2$). — *Suppositorien.* Etwa 4 Suppositorien werden genau gewogen und mit 20 ml Benzol aufgelöst. Darauf wird durch ein gewogenes Allihn-Rohr G4 filtriert und 4mal mit je 20 ml Benzol nachgewaschen. Der Rückstand wird $^1/_2$ Std bei 103°—105° C getrocknet. Dann wird dieser in 10 ml absol. Äthanol gelöst und unter vermindertem Druck in einen 20 ml-Meßkolben filtriert. Mit absol. Alkohol wird nachgewaschen und zur Marke ergänzt. Die weitere Behandlung ist die gleiche wie die bei den Kapseln angegebene. — *Salben.* Da Salben für die Ph. Helv. VI nicht vorgesehen sind und die argentometrische Bestimmung hier zu schwach erscheint, wird auf die Methode der USP XV verwiesen.

[1] Pharmac. Acta Helvetiae **35**, 276—283 (1960). Lab. Pharm. Galenique, Univ. Genf (Schweiz). B. Rossmann

Die colorimetrische Bestimmung von Tetracyclin in Pharmaceutica nimmt K. Murai[1] mit Hilfe der Indophenol-Reaktion vor. Er gibt folgende *Arbeitsweise* an. 1 ml Probelösung mit 10—100 µg Tetracyclinhydrochlorid wird mit 2 ml McIlvain-Pufferlösung (p_H 7,0), 0,2 ml 0,05%iger wäßr. Dimethyl-p-phenylendiaminhydrochloridlösung, 3 ml Isobutanol und 0,2 ml 0,02%iger wäßr. Natriumhypochloritlösung nacheinander vermischt, 3 min kräftig geschüttelt und 5 min bei 5—30° C stehengelassen. Die blaue Isobutanolschicht wird in einem trockenen Reagensglas mit 0,2 ml absol. Äthanol versetzt und die Absorption dieser Lösung bei 630 nm im Beckman-Spektrophotometer, Modell DU, gemessen. Die Eichkurve ist in dem angegebenen Bereich gerade. Die Methode ist geeignet zur Bestimmung von Mikromengen Tetracyclin, seinen *pharmazeutischen Zubereitungen mit Natriummetaphosphat* und *Tetracyclinmetaphosphat-Präparaten* sowie zur gesonderten Be-Bestimmung von *Tetracyclin neben Chlortetracyclin.*

[1] J. pharmac. Soc. Japan **80**, 544—547 (1960) [Japanisch]. (Nach engl. Zus.fass. ref.) Hosp. Pharmacy, Nara Med. College (Japan). Margot Zimmermann

Zur Bestimmung von Pyramidon schlagen R. Vasiliev, V. Scîntee und I. Chialda[1] die visuelle Titration mit Perchlorsäure in nichtwäßriger Lösung vor. Die Ergebnisse stimmen sehr genau mit den bei der potentiometrischen Titration erhaltenen Zahlen überein. Alkaloide, Coffein und andere Purinderivate sowie Barbitursäurederivate beeinträchtigen die Resultate nicht. — *Ausführung.* Man löst 0,30—0,40 g Pyramidon in 20 ml Chloroform, gibt 3—4 Tr. 0,1%iger Lösung von Methylrot in Chloroform zu und titriert mit 0,1 n Lösung von Perchlorsäure in Dioxan bis zum Farbumschlag von Gelb nach Rotviolett. Das Äquivalentgewicht beträgt 0,02313 g.

[1] Rev. Chim. (Bucarest) **11**, 347 (1960) [Rumänisch]. Inst. pharmaz. Forsch. u. Arzneimittelkontrolle (Rumänien). H. Kurtenacker

Über p_H-bedingte Veränderungen der Lage der UV-Absorptionsmaxima von Isoniazid(I) und Acetylisoniazid(II) sowie über die papierchromatographische Trennung dieser Substanzen berichten Q. C. Belles und M. L. Littleman[1]. Während I und II in saurer Lösung (p_H 3) ein UV-Absorptionsmaximum bei 265 nm besitzen, verschiebt sich dieses bei II nach 300 nm, wenn der p_H-Wert seiner Lösung auf 10,0 gebracht wird. Das Absorptionsmaximum von I bleibt zwar auch beim Alkalisieren seiner Lösung auf p_H 10,0 bei 265 nm, die UV-Absorption beträgt aber nur noch einen Bruchteil der in saurer Lösung vorhandenen. Auf Grund dieser Tatsachen ist es möglich, beide Substanzen nebeneinander spektrophotometrisch zu bestimmen. — *Ausführung.* Man sättigt Blut, Serum oder Urin mit

Ammoniumsulfat, schüttelt mit einem Gemisch von Heptan-Äthylendichlorid-Isobutanol (1:9:10) aus und extrahiert I und II aus dem organischen Lösungsmittelgemisch durch Schütteln mit 0,1 n Schwefelsäure. Nach Aufnahme der UV-Absorption dieser Lösung alkalisiert man sie durch Zusatz von festem Natriumcarbonat auf p_H 10 und nimmt wiederum die UV-Absorptionskurve auf. Auf gleiche Weise ermittelt man diese nach tropfenweisem Zusatz von gesätt. Natronlauge zur I-II-Lösung bis p_H 13 (Absorptionskurven im Original). Zur *papierchromatographischen Trennung* von I und II tränkt man mit Säure gewaschenes Whatman-Papier Nr. 1 mit 0,2 m Phosphatpuffer von p_H 6,0, trocknet die Bogen und entwickelt mit einem, mit dem gleichen Phosphatpuffer gesätt. Gemisch von 78% n-Butanol, 20% 2,4-Lutidin und 2% Salicylaldehyd. Zur Sichtbarmachung besprüht man das Chromatogramm mit salicylaldehydgesätt. 0,1 n Salzsäure, behandelt das Papier anschließend mit Ammoniakdämpfen und betrachtet im Lichte einer UV-Lampe. I zeigt R_f 0,82, II 0,60 und m-Sulfobenzaldehyd-INH 0,26. Sollen die mit Hilfe von Bezugschromatogrammen lokalisierten Flecken von I und II (5—20 μg Substanz entsprechend) UV-spektrophotometrisch bestimmt werden, so muß vor der Eluierung der ausgeschnittenen Papierstücke mit je 4 ml 0,1 n Schwefelsäure durch gründliches Trocknen der Salicylaldehyd restlos aus dem Papier entfernt werden.

[1] Analyt. Chemistry **32**, 720—721 (1960). Biochem. Lab., Leahi Hosp., Honolulu 16, Hawaii (USA). K. Söllner

4. Analyse von biologischem Material

Die präparative elektrophoretische Trennung von Serum-Eiweiß an Stärke-Gel beschreiben V. M. Rodionov, Ž. A. Antokolskaja, A. V. Čudinovskich und L. A. Loboda[1]. Verff. verwenden ein Rohr (etwa 20 mm ⌀, 200 cm lang), welches mit einem 7%igen Stärkekleister mit Veronalpuffer (p_H 8,6, Ionenstärke 0,025) gefüllt wird. Nach Erstarren des Stärkegels werden 5 ml des Serums auf die Füllung gegeben, und das Rohr wird an das Elektrodengefäß angeschlossen, welches mit 0,9%iger Kochsalzlösung gefüllt wird. Dann wird 18—20 Std bei 200—250 Volt elektrophoriert. Nach Beendigung der Elektrophorese wird die Stärkefüllung aus dem Rohr entnommen und in 0,5 cm breite Scheiben zerschnitten. Diese werden extrahiert (8%ige Sodalösung in 50%igem Methanol) und die Extrakte durch Zentrifugieren von der flockig ausfallenden Stärke getrennt. Es gelang Verff., mit dieser Vorrichtung Albumin sowie α_2-, α_2-, β_1-, β_2- und γ-Globulin gut zu trennen.

[1] Lab. Delo **6**, Nr. 1, 23—25 (1960) [Russisch]. Inst. biolog. u. medizin. Chem., Akad. mediz. Wiss. Moskau (UdSSR). H. Wunderlich

Zur Trennung und Identifizierung von Proteinfraktionen in Blutserum oder Körperflüssigkeiten haben J. Rejnek und T. Bednařík[1] die Immunoelektrophorese nach Grabar und Williams durch Verwendung von mit ^{131}J indiziertem Radioalbumin und γ-Globulin zu einer Radioimmunoelektrophorese ergänzt. — *Arbeitsvorschrift.* Über die auf einer Glasplatte aufgebrachten Proben (96%ig reines Human-Serumalbumin und durch Äthanolfraktionierung gewonnenes Human-γ-Globulin, beide mit ^{131}J nach N. Veall[2] gekennzeichnet) wird die Agarschicht gegossen, dann wird in Veronal-Citrat-Pufferlösung (p_H 8,6; Ionenstärke 0,05) elektrolysiert. Danach wird Pferdeantiserum in entsprechenden Kanälen aufgegeben und die Fällungsreaktion 24 Std lang abgewartet. Das nicht gefällte Serum wird durch Trocknen an der Luft zwischen Filtrierpapier entzogen. Nach Auflegen eines Röntgenfilms (Agfa-Duro) unter leichtem Andruck wird das Autoradiogramm aufgenommen (18—24 Std) und der Film entwickelt. — Durch Vergleich des mit

Azocarmin gefärbten Immunoelektropherogramms mit dem Autoradiogramm gelingen überraschend eindeutige Identifizierungen, zumal sich ein Arbeiten mit dem Geiger-Müller-Zähler wegen der geringen Trennung der Zonen als zu grob erweist. Bei Verwendung einer 2,5%igen Radioalbumin- und einer 7,5%igen γ-Globulinlösung mit 225 μC/ml bzw. 250 μC/ml werden selbst bei Verdünnen auf das 50fache noch eindeutige Autoradiogramme erhalten.

[1] Clin. chim. Acta (Amsterdam) **5**, 250—258 (1960). Inst. f. Hämatologie u. Bluttransfusion, Prag (ČSR). — [2] Radioisotope Technic in Clinical Research and Diagnosis, London, 1958. K. Cruse

Über die Elektrophorese der Serumproteine berichtet R. Bieth[1]. Es handelt sich um eine kurze Übersicht über die verschiedenen elektrophoretischen Methoden, die meist nur Proteingruppen (von Methode zu Methode verschieden), aber keine reinen Proteine trennen. Für klinische Zwecke genügen aber die gebräuchlichen Verfahren, da eine Auftrennung in reine Proteine nur in den allerseltensten Fällen erforderlich ist.

[1] Röntgen- u. Lab.-Prax. **13**, L 141—L 143 (1960). Inst. Chim. biol., Fac. Med., Straßburg (Frankreich). E. Müller, Würzburg

Eine Technik zum Nachweis von Peptiden mit Chlor und o-Tolidin auf Papier beschreibt O.-J. Schmid[1]. Das Chlor wird in einer Wulffschen Flasche auf die übliche Art (Salzsäure und Kaliumpermanganat) entwickelt. Durch den 2. Hals der Flasche leitet man das Gas einige Minuten in den Entwicklungstank (hier ein Gefäß, wie es sonst zur photographischen Entwicklung von Röntgenfilmen dient), stellt die Gaszufuhr ab und hängt das mit einer Mischung von Aceton und 30%igem Äthanol besprühte Chromatogramm oder Elektropherogramm 3—10 min in den Tank. Dann bringt man das Papier 5—10 sec in eine Ammoniakatmosphäre (nicht länger) in einem zweiten Entwicklungstank, der mit NH_3 aus einer erwärmten konz. Ammoniaklösung gefüllt worden ist, und besprüht es mit einer gesätt. o-Tolidin-Lösung in gleichen Teilen 2%iger Essigsäure und 0,05 m Kaliumjodidlösung. Aminosäuren und Peptide erscheinen als blauschwarze, in höheren Konzentrationen als braungelbe Flecke.

[1] J. Chromatogr. (Amsterdam) **3**, 499—500 (1960). Physiol.-chem. Inst., Univ. Hamburg. Ursula Baumann

Zur Albuminbestimmung in Blutserum haben I. M. Kolthoff, B. R. Willeford jr. und D. Singh[1] die früher zur Albuminbestimmung in Rinderserum[2] beschriebene Titration mit Kupfer(II)-lösung herangezogen, vor allem, da die Kupferlösung mit γ-Globulin nicht reagiert. — *Vorschrift.* 1 ml Blutserum wird mit 25 ml Pufferlösung (0,1 m an Ammoniak und an Ammoniumnitrat, p_H 9,2) durch Behandeln mit an Pufferlösung vorgesätt. Stickstoff von Sauerstoff befreit und unter fortdauerndem Stickstoffstrom mit Kupfersulfatlösung ($0{,}1—10^{-3}$ m) aus einer Gilmont-Ultramikrobürette (0,1 ml Inhalt) (oder aus einer Semimikrobürette mit 0,01 ml-Zugaben) an der rotierenden Platindrahtelektrode mit 600 oder 900 U/min bei —0,4 V gegen die gesätt. Kalomelelektrode titriert. Die Stromablesungen werden erst genau 1 min nach Reagenszugabe vorgenommen. Der Äquivalenzpunkt (1:1) läßt sich dann gut reproduzierbar ablesen. — An 50 Analysen und durch Vergleich der Ergebnisse mit Bestimmungen durch fraktionierte Fällung wird festgestellt, daß über 93% des Kupfers eindeutig nur vom Albumin gebunden werden.

[1] Anal. chim. Acta (Amsterdam) **22**, 92—95 (1960). School of Chem., Univ. Minneapolis, Minn. (USA). — [2] Kolthoff, I. M., u. B. R. Willeford: J. Amer. chem. Soc. **80**, 5673 (1958). K. Cruse